(Ohne H. 1/2 u. 7/12.)

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

124. BAND

MIT 55 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1942

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhalt des 124. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Cauer, H. und **Cauer, G.**, Die Bestimmung des Magnesiums in den Nebelkernen und Niederschlägen der freien Atmosphäre 81

Csokán, P., Spektroskopischer Nachweis der Opium-Alkaloide (mit 6 Abbildungen) 344

Dede, L. und **Zieriacks, Hedwig**, Über die Oxydation des Nickel^{II}-hydroxyds und Kobalt^{II}-hydroxyds durch Persulfat 25

Dravnieks, A. und **Straumanis, M.**, Ein Beitrag zur polarographischen Arbeitstechnik (mit 2 Abbildungen) 31

Fuchs, P., Indirekte Analyse organischer Gemische durch Verbrennung mit besonderer Anwendung auf pflanzenchemische und tierphysiologisch-chemische Fragen 260

Gotta, A. und **Seehof, H.**, Die Neßler-Reaktion und ihre Anwendung zur Bestimmung des Stickstoffs in technischen Eisenlegierungen (mit 3 Abbildungen) 216

Hauser, G. F., Die sedimetrische Kalibestimmung und ihre Verwendung bei Bodenuntersuchungen (mit 2 Abbildungen) 327

Hertelendi, L., Über den Aufschluß von Zinnlegierungen mit Salzsäure und die jodometrische Bestimmung des Zinns (mit 1 Abbildung) 277

Hettche, O., Die colorimetrische Bestimmung des Chlor-Ions 270

Ievinš, A. und **Grinšteins, V.**, Zur Bestimmung des Calciums als Wolframat (mit 1 Abbildung) 288

Karaoglanov, Z., Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. V. Teil: Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4^{\prime\prime}$ 92

Karaoglanov, Z., Die Trennung des Calciums vom Magnesium nach dem Oxalatverfahren 102

Kocsis, E. A. und **Holló, Zs.**, Über die Capillar-Analyse einiger wichtiger Opium-Alkaloide im filtrierten ultravioletten Licht 35

Kocsis, E. A. und **Kovács, E.**, Zur Bestimmung des phenyläthylbarbitursauren Natriums 40

Kocsis, E. A. und **Pettkó, E.**, Über einige neue Luminescenzindikatoren . 45

Kocsis, E. A. und **Zádor, Gy.**, Morin als Luminescenzindikator 42

Kocsis, E. A. und **Zádor, Gy.**, Thioflavin S als Luminescenzindikator . 274

Kofler, L. und **Baumeister, M.**, Gehaltsermittlung von Gemischen organischer Substanzen mittels Mikrorefraktionsbestimmung (mit 6 Abbildungen) 385

Krüger, A., Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat 85

Lepper, W., Vereinfachte Kalibestimmung im kalkhaltigen Nitrophoska durch direktes Fällen des wasserlöslichen Kalis als Perchlorat . . 27

Lohrer, W., Zur qualitativen Analyse der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe 1

Rauch, A., Colorimetrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Magnesiumlegierungen (mit 2 Abbildungen) 17

Seite

Richter, F., Die colorimetrische Bestimmung von Fluor in einfachen und komplexen Fluoriden mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes. I. und II. Teil (mit 10 Abbildungen) 161

Scheer, R., Weitere Vereinfachung des Verfahrens zur Untersuchung des Stuckgipses (mit 3 Abbildungen) 321

Schulek, E. und **Boldizsár, I.,** Beiträge zur Wertung und Ausführung der gravimetrischen Untersuchungsverfahren (mit 2 Abbildungen) . 391

Sommer, E., Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse (mit 1 Abbildung) 283

Spengler, W., Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat (Über den Einfluß der Behandlung der Fällungen beim Filtrieren und Auswaschen sowie der Luftverdünnung beim Trocknen der acetonierten Niederschläge . . 241

Uhl, F. A., Ein neues, dauernd betriebssicheres Capillarelektrometer als Galvanometerersatz (mit 1 Abbildung) 324

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius.

Literatur (J. Heyrovský. G.-M. Schwab. A. Mittasch. W. Jost. H. Mark und R. Simha. M. Kilpatrick. J. A. Christiansen. M. Bodenstein und W. Jost. Erika Cremer. R. G. W. Norrish und E. J. Buckler. A. Schäffner. H. Kraut und M. Rohdewald. Ä. Weischer und E. Kofrányi. K. A. C. Elliott. A. Schäffner und H. J. Jakowatz. G.-M. Schwab und F. Rost. Wolfgang Ostwald. M. Samec. M. Blinc. W. Philippoff. H. Reihlen. H. Sirk. W. Bahrdt) 110

Atomgewichte (O. Hönigschmid. G. P. Baxter. B. F. Murphy und A. O. Nier. B. F. Murphy. C. A. Hutchinson und H. L. Johnston. G. E. Valley und H. H. Anderson. H. A. Straus. G. E. Valley. O. Hönigschmid und M. v. Mack. O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner. W. Wahl) 114

Spektralanalyse (M. Slavin. E. K. Jaycox und A. E. Ruehle. A. E. Ruehle und E. K. Jaycox. R. J. Keirs und D. T. Englis) [mit 1 Abbildung] 114

Neue Anwendungen des Silberreduktors (N. Birnbaum und S. M. Edmonds. H. H. Willard und Philena Young) 120

Bindung der Adsorptionskraft von kolloidalem Eisen^{III}-oxyd durch Farbstoffadsorption (F. H. Dotterweich und W. J. Huff) . . 122

Die Umrechnung des spezifischen Gewichtes bei 25°/25° C auf Dichte bei einer beliebigen Temperatur zwischen 0° und 40° C (R. R. Dreisbach) 123

Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der Wärmerelais (H. W. Waddle und W. Saeman) 124

Über die Erfassungsgrenze von einfachen bestätigenden Reaktionen (A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele) 124

Die Verwendung von Trockeneis als Vorbeugungsmittel gegen atmosphärische Oxydation (G. E. Ferguson und L. Scheflan) . . 125

Seite

Zur Beseitigung der Phosphate aus Wasserstoffsuperoxydlösungen (S. R. Dickman und R. H. Bray) 125

Apparate (L. Silverman. M. S. Newman) [mit 1 Abbildung] . 227

Apparate (F. J. Reithel. A. Farkas und L. Farkas. C. W. Sullens und W. Rankin. A. L. Olsen. S. Kiyomizu. G. F. Liebig jun. J. S. Mc Hargue und E. B. Offutt. P. R. Stout und D. I. Arnon. A. J. Bailey. S. Liotta) [mit 5 Abbildungen] 300

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. A. Eichler. R. Fresenius. R. Klockmann. Edith Kroupa.

Eisen und Stahl (W. M. Thornton und R. Roseman. E. Truog und R. W. Pearson. P. Fleury und Harlay. R. N. Golowaty. N. W. Fedorowa. N. W. Matthews. N. M. Milosslawski und S. A. Ljubimowa. B. Neumann. L. Mathesius. F. Petzold. J. Malecki und St. Leszczyński. Walther Gerlach. M. Ballay und G. Delbart. I. N. Kriwenko. K. Strauß. E. C. Pigott. P. Klinger. A. T. Etheridge. L. N. Podkopajew. N. N. Lapin und W. S. Temjanko. S. I. Malow und A. A. Jelissejew. O. T. Boberkowa und A. F. Nowitzkaja. S. N. Schkotowa. A. M. Sanko und G. A. Butenko) 48

Mangan (J. A. Muller. M. Centnerszwer und J. Szedrowicz. H. Walde und K. A. Schuch) 57

Phosphor (E. H. Brown, H. H. Morgan und E. R. Rushton. R. T. Kononjuk. D. A. Ptschelinzew. N. F. Michailowa. W. J. Dyer und C. L. Wrenshall. I. Berenblum und E. Chain. A. Chrétien und J. Kraft. A. B. Gerber und F. T. Miles) . . 58

Behandlung des Bariumsulfatniederschlages bei der mikrogravimetrischen Schwefelbestimmung (R. Grangaud) 61

Literatur (W. Jander. O. Niezoldi) 126

Schweres Wasser (H. Fromherz, R. Sonderhoff und H. Thomas. H. Erlenmeyer und H. Gärtner. E. S. Gilfillan. D. B. Luten jun.) [mit 2 Abbildungen] 126

Eisen und Stahl (W. Dietz. M. Misson. P. I. Dolinski. I. Wada und R. Ishii. R. Lautié. S. N. Schkotowa. S. D. Steele. A. P. Dubinski, L. S. Saikin und W. D. Ponomarew. N. W. Solotarewa. W. Hessenbruch und P. Oberhoffer. H. Diergarten. O. Meyer und F. Willems. O. Meyer und R. J. Castro. Yü Chi Chiu und F. Willems. G. E. A. Bramley und T. Raine. J. G. Thompson und V. C. F. Holm. T. E. Brower, B. M. Larsen und W. E. Shenk. H. C. Vacher und L. Jordan. A. Gatterer und J. Junkes. M. I. Kusmitschew. N. P. Tschernokun. S. I. Malow, P. J. Jakowlew und A. A. Jelissejew. B. M. Schischkin. B. G. Karpow und G. S. Ssawtschenko. A. Skapski, A. Bielański und M. Sobieski. S. L. Zinberg. Th. R. Cunningham und H. L. Hamner. L. Jordan und F. Swindells. A. H. Allen. M. S. Kowtun. V. Grundberg. G. D'Huart) 228

Stahl, Eisen, Eisenlegierungen (O. Schließmann. G. Bogatzki. H. Pinsl. E. Bischof und G. Geuer. W. M. Swenigorodskaja. R. Weihrich und W. Schwarz. W. W. Stepin und N. W. Musowskaja. W. W. Stepin. A. T. Tscherny. E. Diepschlag. L. G. Stadler und I. M. Bessonow. A. T. Sweschnikow und

Seite

T. W. Boretzkaja. B. A. Ssossnowski. R. Ishii. A. G. Bogdantschenko. S. N. Schkotowa. O. Quadrat und Vl. Vcělák. S. Mischonsniky) 429

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. Edith Nadler.

Literatur (W. Langenbeck. H. Staudinger) 129

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse (J. B. Niederl, V. Niederl, R. H. Nagel und A. A. Benedetti-Pichler) 441

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Bestimmung von gesättigten, aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen der Cyclohexanreihe (E. Berl und W. Koerber. W. Hess) [mit 2 Abbildungen] . . . 129

Alkohole (E. G. Kellett. E. J. Harris. A. Zapletálek. L. Borellini. Walter Meyer. A. N. Jusichin. G. Lazzari. W. E. Shaefer) 305

Aldehyde, Ketone (T. Voitila. G. W. Sawarow. J. K. Nikitin) . 309

Ester (C. E. Redemann und H. J. Lucas. Ch. Valencien und J. Deshusses) 310

Äther (K. Hansen und O. Dybing. M. Jowett. E. M. Marks und D. Lipkin) 312

Organische Säuren (V. Evrard. R. De Giacomi. G. A. Korshenowski und J. N. Rekeda. B. O. Ljubin und N. D. Buchmann. W. D. Ugrjumov. I. M. Korenman. N. I. Tarassewitsch und Je. S. Prshewalski. Rufina W. Teiss und J. M. Josefinowa-Goldfein. L. Klinc. E. Stotz. S. C. Ganguly. G. Semerano und I. S. Rao. A. P. Terentjew und E. M. Terentjewa. A. P. Terentjew und K. K. Magaram. A. I. Neljubina. Gertrud Woker und Ilse Antener. W. Traube. Emil Fischer und H. Schrader. Ch. Valencien und J. Deshusses. E. T. Illing. G. Illari. A. Banchetti. E. Storfer. A. Lespagnol und J. Bruneel. A. G. Kuhlmann) 351

Anwendung der Refraktometrie in der organischen Analyse (M. M. Ssamygin) 361

Mikroskopische Untersuchung polymorpher Substanzen (E. Lindpaintner. L. Kofler und E. Lindpaintner) 361

Bestimmung der Konzentration von Lösungen organischer Substanzen (S. Spiridinowa) 363

Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffverdünnungsmitteln mit hoher Lösefähigkeit (E. H. Mc Ardle, J. C. Moore, H. D. Terrell und E. C. Haines) 363

Kohlenhydrate (L. Komarowa. P. Je. Sankowski. R. M. Hixon und Vera Dawson Martin. T. C. Taylor und J. C. Keresztesy. A. Löddesöl. Wo. Pauli. S. M. Strepkov. F. Rappaport und I. Reifer) 442

Bestimmung von Carbonylverbindungen (H. A. Iddles, A. W. Low, B. D. Rosen und R. T. Hart) 446

Bestimmung von Catechin und Catechingerbstoff in Gambir (C. J. van Hulssen und D. R. Koolhaas. Procter-Shaw. C. A. Mitchell. K. Freudenberg. Y. Oshima) 447

Seite

Organische Schwefelverbindungen (A. Schöberl und E. Ludwig. W. Graßmann und E. Hanschke. R. Kitamura) 449

Cystin, Cystein (J. C. Andrews und Kathleen Grandall Andrews. C. F. Bickford und R. E. Schoetzow) 452

Pyridin (R. Cernătescu und E. Văscăutanu. L. Barta und Z. Marschek) 453

Bestimmung der Polybromide (Vizern und L. Guillot) 454

Untersuchung von Phenylbutadien (A. P. Terentjew und M. E. Segelman 454

Schnelllanayse von Anhtracen (I. J. Posstowski und W. I. Chmelewski) 455

Farbreaktion zwischen Nitroprussid und Glutathion (G. Scagliarini und G. Avoni) 455

Gasanalyse im Orsatapparat (Gehle) [mit 1 Abbildung] 456

Chemische Kampfstoffe: Gelbkreuz (B. Jellinek. H. Mohler) [mit 2 Abbildungen] 457

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. L. Hänel. R. Strohecker.

Milch (J. Peltzer. E. Bohm. R. Aschaffenburg. St. Niemczycki und J. Galecki. G. Guittonneau, G. Mocquot und A. Eyrard. C. C. Prouty) 62

Fette, Öle und fetthaltige Produkte (J. Großfeld und H. Timm. J. Pritzker und R. Jungkunz. G. Kluin. H. Littmann. N. Rubinski. S. Fachini und G. Martinenghi. J. Effern. E. D. G. Frahm und D. R. Koolhaas. C. Louden und H. Antrobus. G. Loew) 63

Wasser und Abwasser (V. Mühlenbach. S. Papp. E. Abrahamczik. A. Kawe. G. Gad. T. I. Nechotenowa. D. A. Webb) . 66

Standardisierung der Pektinanalyse (R. Ripa) 67

Vitamine (P. Meunier und C. Blancpain. F. R. Olson, D. M. Hegstedt und W. H. Peterson. D. W. Bolin und A. M. Khalapur. A. Fujita und T. Ebihara. Fr. Folkmann) 68

Honig (G. Büttner. Th. v. Fellenberg und W. Rusiecki) . . 69

Getreide, Mehl und Mehlprodukte (E. Galter. W. J. Eva, N. Milton und W. F. Geddes. W. Gründer. H. Engelke. H. Sauer. D. S. Binnington, H. Johannson und W. F. Geddes) 70

Literatur (H. Holthöfer) 132

Untersuchung von Kartoffeln, Gerste und Malz (S. Osstanin. W. Kröner. C. Enders und F. Schneebauer. H. Kipphan. A. Janke und F. Herzog. A. Janke, L. Jirak und W. Strunz. C. Enders, F. Schneebauer, L. Aurednik und A. Pfahler. K. Schreder, R. Brunner und R. Hampe. C. Enders und B. D. Hartong. H. Thunaeus. R. Gardner. C. Enders, G. Nowak und A. Pfahler. J. R. Koch, O. Nelson und L. Ehrnst) [mit 1 Abbildung] 132

Untersuchung von Senf (R. C. Terry und J. W. Corran. Ch. Valencien und J. Terrier) 135

Untersuchung von Kaffee und Tee (H. Valentin. K. H. Slotta und Kl. Neisser) 135

Seite

Bestimmung der Wichte und der Dichte von Flüssigkeiten (K. Braunsdorf) 136

Apparat zur selbsttätigen Reinigung von Laboratoriumsgeräten (K. Keßler. P. Herrmann) 136

Konservierung von Gurkenlake zwecks späterer chemischer Analyse (M. K. Veldbuis) 137

Bestimmung der Rohfaser (H. Thaler) 137

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. L. Hänel.

Düngemittel (O. Bartelt. G. Griffith. R. S. Rosenfels. M. L. Tschepelewetzki. W. H. Mac Intire, W. M. Shaw und L. J. Hardin. W. H. Pierre, N. Tully und H. V. Ashburn. A. Romeo und V. Crupi. O. Siegel. K. Simon. U. Springer) 71

Literatur (W. Bulian und E. Fahrenhorst. H. Köhle. J. Leick. Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands) 137

Futtermittel (K. Gneist. W. Lepper) 139

Pflanzenchemie (F. Giesecke und W. Rathje. F. Giesecke, W. Rathje und W. Krummel. F. Kertscher. J. Tischer. W. Lehmann. R. L. Carolus, J. B. Hester und J. M. Blume. E. M. Emmert. M. F. Morgan. O. Franck und N. G. Bengtsson. Jan Smit. S. Kühn) 145

Baumaterialien (P. N. Grigorjew und Je. I. Koshin. H. Hecht. F. J. Maffei. G. W. Robinson) 314

Farbstoffe (N. Stratford und W. V. Stubbings. F. Henesey. W. F. Barker und S. G. Shuttleworth. C. W. Davies und R. F. Innes) 315

Korrosion (R. D. Thomas. I. A. Denison und R. B. Darnielle) . 316

Textilindustrie (W. Kaczkowski. W. v. Bergen. Ellis Clayton. A. G. Green, A. Yeoman, J. R. Jones, F. G. C. Stephens und G. A. Haley. K. Breuer) 317

Glas und Keramik (J. D. Sullivan. L. A. Lange und R. L. Fellows. M. B. Vilensky. A. G. Pincus, A. E. Badger und W. A. Weyl. A. E. Badger und C. G. Harman) 365

Bleicherden (H. Carlsohn. H. Carlsohn und Gerhard Müller) 366

Kunst- und Lackrohstoffe (J. J. Sleightholme. G. Bandel. E. Storfer. E. W. Mc Mullen, E. J. Ritchie und R. L. Bullard) 369

Bewertungsmethoden von Gasruß (I. Drogin) 375

Photographie (G. S. Baranow und K. W. Tschibissow. G. A. Boutry. K. Schaum und W. Stoeß) 375

Edelsteine (J. Grant) 376

Meßtechnik (P. Gmelin. H. Grüß. E. Goldberg. A. C. Hardy. E. Lehrer. K. Gordon und J. F. Lehmann) 376

Bedeutung der Grenzflächenprobleme für die Materialprüfung (E. Kindscher) 377

Bestimmung der Aktivität eines Katalysators (E. I. Botkowskaja und P. A. Artamonow) 378

Mobilometer zum Messen der Dichte von Fetten (K. C. Combes, C. S. Ford und W. S. Schaer) 459

Seite

Trennung und Kennzeichnung von Petroleumsäuren (H. G. Schutze, B. Shive und H. L. Lochte. W. A. Noyes und Ch. E. Burke) 461

Bestimmung von Rotenon in der Derriswurzel (Th. M. Meijer und D. R. Koolhaas) 462

Pflanzenchemie (G. A. Tanaschew. F. E. Eidmann) 464

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. E. Schubert.

Pharmazeutische Präparate (R. Jaretzky und W. Lindner. G. v. Luft. Robert Fischer. G. Schenk und W. Schreber. E. Lindpaintner. C. Grimme. O. Moritz. R. Wasicky und Frida Graf. A. Kuhn und G. Schäfer) 76

Literatur (K. H. Bauer. A. Mosig) 151

Pharmazeutische Präparate (G. Dultz. L. Heilmeyer und K. Plötner. W. Awe. R. Boehm und K. Bournot. H. Wojahn und K. Erdelmeyer. H. Wojahn. E. Vogel und J. Eubel. R. Eckert. M. G. Mellon und J. Tigelaar. Ch. Morin) . 151

Pharmazeutische Präparate (J. A. Sanchez. A. Martini. Gertrud M. Horn, K. L. Kaufman und S. G. Mittelstaedt. N. L. Allport und E. S. Wilson. O. Jefimenko. A. Guillaume. G. N. Thomis. H. Wojahn und K. Erdelmeier. C. Rohmann und A. Koch. M. E. Auerbach. G. v. Miko. E. Schulek und G. Vastagh. M. I. Smith. C. Daglish und F. Wokes. E. Trabucchi. T. Potjewijd. H. A. Caulkin. M. Pesez) 378

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Pflanzenphysiologie (N. D. Costeanu. A. G. Šestakov und A. P. Kačeev. G. J. Bouyoucos. M. F. Morgan) . . . 157

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche.

Von

W. Dehio.

Vereinfachung der Blutalkoholbestimmung nach Widmark (B. Stempel) 239

Nachweis arsenhaltiger Kampfstoffe in Lebensmitteln (G. Vastagh. E. Schulek und P. Rózsa) 239

Die Bestimmung des Magnesiums in den Nebelkernen und Niederschlägen der freien Atmosphäre.

Von

Dipl. chem. Dipl. agr. Dr. **H. Cauer** und Dipl. agr. **G. Cauer.**

Aus der Bioklimatischen Abteilung Ober-Schreiberhau (Leiter Dr. Tichy) der Reichsanstalt für das deutsche Bäderwesen an der Universität in Breslau (Direktor: Professor Dr. H. Vogt).

[Eingegangen am 25. März 1942.]

Chemisch-bioklimatische und chemisch-meteorologische Gründe machen es notwendig, den Gehalt von Niederschlägen und insbesondere von Nebelkernen an wasserlöslichem Magnesium zu bestimmen. Die Gründe sind:

1. Die Nachprüfung, ob mit den überall in der Luft vorliegenden Nebelkernen bei dem Atmungsprozeß wasserlösliche Magnesiumsalze in biologisch wirksamen Mengen dem Körper zugeführt werden können.

2. Die Nachprüfung, ob mit dem Tau wasserlösliche Magnesiumsalze auf die Oberfläche der Blätter in einer Menge niedergeschlagen werden, die unter Umständen von biologischer Bedeutung sein kann.

3. Die Nachprüfung des Zutreffens der Spritzwassertheorie. Nach dieser gelangen die löslichen Magnesiumsalze der Luft überwiegend mit feinsten, durch den Wind von der Oberfläche des Meeres abgehobenen Spritzern in die Atmosphäre. Diese feinsten Seewasserspritzer oder deren auskrystallisierte Salze sollen nach der Theorie nun mit den Luftkörpern weit in das Innere der Kontinente wandern, wobei sie durch Kondensation von Wasserdampf bis zum 1000fachen ihres Durchmessers anwachsen, hierdurch als Nebelkerne fungieren und anschließend mit Niederschlägen, Tau und Reif, auf den Boden gelangen. Es wird nach den bisherigen Anschauungen vorausgesetzt, daß hierbei keinerlei wesentliche chemische Zersetzung der gelösten Meeressalze eintritt und keiner der Partner aus den Tröpfchen entweicht. Das heißt, es wird angenommen, daß in den Niederschlägen das Mengenverhältnis der Salze zueinander ganz das gleiche ist wie das Salzverhältnis im Seewasser derjenigen Meere, aus denen die Kerne des untersuchten Niederschlages stammen. Das Seewasser hat nun aber bei starken Schwankungen der Gesamtsalzkonzentration stets konstante Gewichtsverhältnisse der verschiedenen Salze zueinander, die in allen Meeren gleich sind. Bei Meerwasserunter-

suchungen kann man also aus dem Analysenergebnis eines einzigen Stoffes, etwa des Chlorids, gleichzeitig auch auf die Gesamtmenge der Salze und auf die Menge jedes einzelnen Partners schließen. So ergibt die Multiplikation des Chloridwertes mit 1,81 stets den Gesamtsalzgehalt der untersuchten Meerwasserprobe, diejenige mit 1,4 den Kochsalzgehalt und diejenige mit 0,0667 den Magnesiumgehalt. Es lag nahe, daß man diese Berechnungsfaktoren auf Grund der Voraussetzungen auch bei den Niederschlagsanalysen in Anwendung brachte. In der Praxis hat man daher fast nur Reihenanalysen auf Chlorid ausgeführt und aus den Ergebnissen auf die übrigen Salzmengen geschlossen. Diese Berechnungsergebnisse legte man nun wiederum weiteren Berechnungen zugrunde über die Menge des jährlich vom Meere in das Innere des Kontinents transportierten Gesamtmeeressalzes, des Kochsalzes, der Magnesiumsalze, der Jod- und der Brommengen und anderer Bestandteile und zog daraus Schlüsse auf deren biologische Wirksamkeit und deren Bedeutung als Nebelkerne für die Niederschlagsbildung.

4. Die Nachprüfung, ob bei einer Trennung der Salzpartner durch chemische Zersetzung wesentliche Mengen Chlorid in Form von Chlor aus den Tröpfchen entweichen. Da angenommen werden muß, daß das entwichene Chlor durch Verbindung mit Wasserstoff nach der Nernstschen Kettenreaktion in Salzsäure übergeht, läßt eine solche Feststellung erste Rückschlüsse zu, ob in salzreicher Luft, etwa in subtropischen Küstengebieten Nordafrikas, die starke Korrosion von Metallteilen u. a. auch auf eine erhöhte Salzsäurebildung zurückgeführt werden kann.

Erstmalige Reihenuntersuchungen auf Magnesiumchlorid in Nebelkernen sind auf Veranlassung von Professor Dr. med. H. Vogt in Ober-Schreiberhau angestellt worden. Sie wurden in dankenswerter Weise durch Mittel der Reichsanstalt und der Martinystiftung ermöglicht. Die Reihenuntersuchungen wurden von G. Cauer durchgeführt; ihre Auswertung und die Einrichtung des Verfahrens erfolgte gemeinsam mit H. Cauer. Aus technischen Gründen findet die Veröffentlichung der Ergebnisse an anderer Stelle (1) statt.

Die Entnahme der Niederschlagsproben erfolgt in einer 10 *ccm* fassenden Abdampfschale aus Kupfer, die innen gut verchromt ist.

Die Entnahme der Nebelkerne der Luft erfolgt in Form von künstlich erzeugtem Tau mit Hilfe einer Kühlkugel nach dem gemeinsam mit E. Quitmann (5) veröffentlichten Verfahren. Hierbei wird als Kühlkugel eine eiförmige Taupunktskugel (20 : 18 *cm* Durchmesser, aus Messing, verchromt und poliert) verwendet, in die Eis gelegt wird. Es bildet sich nun bei Lufttemperaturen oberhalb 0^0 über der polierten Außenfläche eine dünne wasserdampfgesättigte Luftschicht, aus der Tau ausfällt, der sich auf der Kugeloberfläche niederschlägt. Dieser Tau besteht aus Nebeltröpfchen, die in der wasserdampfgesättigten Atmosphäre durch

Kondensation von Wasser an den dazu bereiten Kondensationskernen entstanden sind[1]). Ist genügend Tau niedergeschlagen, so läßt man ihn möglichst schnell in eine 10 *ccm* fassende, innen verchromte Kupferabdampfschale einfließen, wozu man sich eines Gummiwischers bedient.

Während der Entnahme muß die Kühlkugel an einem möglichst windgeschützten Ort aufgestellt werden, damit keine starken Schwankungen der Temperatur und der relativen Feuchte in der nicht gekühlten Luft auftreten. In annähernd 5 *cm* Entfernung von der Oberfläche der Kühlkugel wird außerdem mit Hilfe eines Assmann-Psychrometers, eines frisch geeichten Haarhygrometers, oder eines Thermohygrographen von Fuess die relative Feuchte ermittelt, mit letzterem Instrument oder mit einem entsprechenden strahlengeschützten Thermometer auch die Temperatur. Mit Hilfe dieser Werte wird nun die Menge des als Wasserdampf in der Atmosphäre vorliegenden Wassers bestimmt und zur Umrechnung des im Tau ermittelten chemischen Ergebnisses auf die Luftmenge benutzt. — Falls also z. B. 1 *cbm* Luft 10 *ccm* Wasser als Wasserdampf enthält und das chemische Ergebnis in 0,2 *ccm* Tau ermittelt wurde, so entsprechen diese 0.2 *ccm* 20 *l* Luft. Dieses Ergebnis wird nun auf 1 *cbm* Luft umgerechnet.

Die Untersuchung des Taus oder Niederschlages auf wasserlösliches Magnesium wird nun mit einigen Modifikationen nach F. Feigl (2), bzw. nach Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger (3) durchgeführt.

An Reagenzien sind hierzu notwendig eine Standardlösung mit 10 γ *ccm* Mg, hergestellt durch Lösen von 0,1014 *g* $MgSO_4 . 7 H_2O$ in 1000 *ccm* destilliertem Wasser, außerdem eine alkoholische Chinalizarinlösung, hergestellt durch Versetzen von 100 *ccm* 96%igem Alkohol mit 0,05 *g* Chinalizarin (1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon), starkes und längeres Schütteln und Stehenlassen für 24 Stdn., weiterhin eine 2 n-Natronlauge.

Die Analyse erfolgt nun in der Form, daß zunächst aus der Standardlösung mit einer in 0,001 *ccm* geteilten geeichten Pipette Tropfen von 0,001, 0,002, 0,004, 0,006 *ccm* usw., die 0,01 γ, 0,02 γ, 0,04 γ Mg usw. entsprechen, auf eine weiße Tüpfelplatte gebracht und mit destilliertem Wasser auf 0,2 *ccm* aufgefüllt werden. Sodann werden 0,2 *ccm* dest. Wasser auf die Tüpfelplatte gebracht und daneben zweimal 0,2 *ccm* des zu untersuchenden Tauwassers. Nun erfolgt mit einer Capillare die Zugabe eines Tropfens der Chinalizarinlösung zu der Blindprobe und zu den Standardproben, anschließend in gleicher Weise die Zugabe von je einem Tropfen

[1]) Nach P. Lenard (4) fungieren Tröpfchen von $r = 8.10^{-6}$ bis $\sim 10^{-4}$ *cm* als Nebelkerne, die in wasserdampfgesättigter Atmosphäre augenblicklich zu einer Größenordnung mit $r = \sim 3.10^{-4}$ *cm* anwachsen. Diese Tröpfchen bilden nun durch Zusammenfließen den Tau. — In der Luft schwebend, sind Nebelkerne von $r = \sim 10^{-4}$ *cm* als ganz schwacher blauer Dunst gerade soeben erkennbar, und zwar sowohl im Gebirge, am Meere als auch als Dunstkappe über den Städten.

der Natronlauge. Hiernach wird die Tüpfelplatte leicht bewegt, damit die Reagenzien sich besser mischen, und sodann der gleichen Probe nochmals je 1 Tropfen der Farbstofflösung zugesetzt. Anschließend erst wird in derselben Weise mit dem Tauwasser verfahren. In einem Reifeprozeß, der nur kurze Zeit in Anspruch nimmt, bildet sich nun eine blaue Adsorptionsverbindung zwischen dem Farbstoff und dem zuvor gefällten Magnesiumhydroxyd. Je mehr Magnesium vorhanden ist, desto stärker wird der ursprünglich rote Farbton des Chinalizarins durch einen blauen Schimmer bzw. durch eine intensive Blaufärbung verdrängt.

Es ist nun nicht schwer durch den Farbvergleich zu ermitteln, wieviel Magnesium vorliegt. Man muß bei dem Vergleich allerdings darauf achten, daß die Farben ausgereift sind bzw. diesen Punkt noch nicht so stark überschritten haben, daß Ausflockung eintritt. In vielen Fällen erfolgt dies schon wenige Sekunden nach der Ausreifung. Es ist daher ungünstig, allzuviel verschiedene Tauproben mit ein und derselben Standardreihe zu vergleichen, es sei denn, daß man zuerst die Größenordnung ermittelt, um bei einer Wiederholung des Vergleiches nur die in Betracht kommenden Standardproben anzusetzen. Liegt das Magnesium in 0,2 *ccm* Tauwasser unter der geringsten noch nachweisbaren Menge, d. h. unter 0,01 γ, so dampft man eine größere abgemessene Taumenge auf dem Wasserbad in einer 10 *ccm* fassenden Abdampfschale aus gut verchromtem Kupfer bis zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 0,2 *ccm* destilliertem Wasser wieder auf. Nun schüttet man die Lösung auf die Tüpfelplatte und verfährt weiter wie oben beschrieben. Bei der Berechnung des Magnesiumgehaltes muß hierbei beachtet werden, daß ein Teil der Lösung an den Wänden der Schale haften bleibt, falls diese nicht innen sehr gut poliert ist. Diese Menge ist bei derselben Schale stets die gleiche, aber recht unterschiedlich bei verschiedenen Schalen. Sie muß daher für jedes Gefäß ermittelt werden, was dadurch geschieht, daß man die Schale trocken wägt, danach mit 0,2 *ccm* destilliertem Wasser beschickt, dieses unter Benetzung der gesamten inneren Schalenwand ausschüttet, den Rest der haftenbleibenden Tropfen auf eine Tüpfelplatte abklopft bzw. abstreicht und nun schnell erneut wägt. Die Differenz in dem Schalengewicht ist nun gleich der haftengebliebenen Flüssigkeitsmenge.

Nachfolgend bringen wir noch zwei praktische Beispiele, um die Berechnung der chemischen Ergebnisse auf 1 *cbm* Luft zu zeigen.

1. Ober-Schreiberhau, den 27. Juni 1941, 11 Uhr 30 bis 12 Uhr.

Mittlere relative Feuchte in %	75,75
„ Temperatur in °C	22,75
Wasser *g/cbm* Luft bei 22,75° und 100% r. F.[1])	20,27
„ „ „ „ 22,75° „ 75,75% r. F.	15,35

p_H-Wert des Tauwassers 6,0.

[1]) Siehe Anm. [1]) auf S. 85.

	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	NH_3
In 0,2 *ccm* Tauwasser sind enthalten	0,85	2,0	0,85 γ
„ 1,0 „ „ „ „	4,25	10,0	4,25 „
1 *cbm* Luft entsprechen	65,24	153,5	65,24 „

Die Werte für 1 *cbm* Luft wurden also erzielt durch Multiplikation der Analysenwerte für 1 *ccm* Tauwasser mit 15.35, d. h. also mit den Grammen bzw. Kubikzentimetern, die bei der gegebenen Temperatur im Mittel in 1 *cbm* Luft als Wasserdampf zur Kondensation an den Nebelkernen zur Verfügung standen.

2. Ober-Schreiberhau, den 18. August 1941, 15 Uhr 30 bis 16 Uhr 30.

Mittlere relative Feuchte in % 34,5
„ Temperatur in °C 23.8
Wasser *g/cbm* Luft bei 23,8° und 100 % r. F.[1] . . 22,4
„ „ „ „ 23.8° „ 34,5% r. F. . . . 7,72

p_H-Wert des Tauwassers 5,2.

	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	NO_2'	NH_3
In 0,2 *ccm* Tauwasser sind enthalten	—	—	—	0.03 γ
„ 0,4 „ „ „ „	—	—	0,01	— „
„ 0,5 „ „ „ „	—	0,15	—	— „
„ 4.0 „ „ „ „	0,22	—	—	— „
„ 1,0 „ „ „ „	0,055	0,30	0,025	0,15 „
1 *cbm* Luft entsprechen	0,44	2,31	0,19	1,16 „

In diesem Fall wurden die Werte von 1 *ccm* Tauwasser mit 7,72 multipliziert, um diejenigen Mengen zu ergeben, die 1 *cbm* entsprechen.

Literatur.

1. H. Cauer und G. Cauer, Balneologe 8, 345 (1941).
2. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., Leipzig (1938).
3. Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924); vgl. diese Ztschrft. **66**, 106 (1925).
4. P. Lenard, Deutsche Physik, I (1936).
5. E. Quitmann und H. Cauer, diese Ztschrft. **116**, 81 (1939).

Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat.

Von

Albert Krüger.

[Eingegangen am 27. März 1942.]

Der Umstand, daß das in der quantitativen Analyse am meisten gebrauchte Verfahren, die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat, keine befriedigenden Ergebnisse liefert, hat eine Reihe von Forschern veranlaßt, sich mit diesem Gegenstand zu beschäftigen. Durch deren Arbeiten ist die Ursache der ungenauen Wägungsergebnisse klargelegt worden; sie besteht darin, daß das Bariumsulfat bei seiner Ent-

[1]) Aus den Tafeln des Reichsamtes für Wetterdienst für die Temperaturen zwischen — 35° und + 40° C entnommen.

stehung von den in der Lösung enthaltenen Salzen bestimmte Teile einschließt, und zwar in dem besonderen Falle, daß die Schwefelsäure in einer Lösung von reinem Natriumsulfat bestimmt werden soll, einerseits Natriumsulfat und andererseits Bariumchlorid. Dabei tritt das erstere für die entsprechende Menge Bariumsulfat ein, so daß eine Gewichtsverminderung erfolgt, während das Bariumchlorid als Zuwachs aufgenommen wird und das Gewicht erhöht. Man hat versucht, durch ein besonderes Fällungsverfahren ein reines Bariumsulfat zu erhalten, indem man die stark verdünnten Lösungen der Salze zusammentreffen ließ. Dieses Mittel ist zwar nicht ganz erfolglos; da aber auch so beide Salze bei der Umsetzung zugegen sind, wird ihre Aufnahme wohl verringert, aber nicht verhindert. Ferner hat man gemeint, daß bei sehr langsamer, tropfenweiser Einführung der Bariumchloridlösung ein reineres Salz entstehen würde. Das hat sich aber als ein Irrtum erwiesen; bei dieser Fällungsweise stehen kleine Mengen des Bariumchlorids großen des Sulfates längere Zeit gegenüber und die Aufnahme des letzteren wird erhöht. Würde man umgekehrt verfahren, die Sulfatlösung in die des Bariumchlorids eintropfen, so würden zu hohe Werte erhalten werden und durch die Verknüpfung beider Fällungsarten wäre die Grundlage zu einem Ausgleichsverfahren gegeben. Um zu prüfen, ob dieser Gedanke mit Erfolg praktisch verwertet werden kann, sind die nachfolgenden Versuche angestellt worden.

Einrichtung der Versuche.

Um die beiden entgegengesetzt gerichteten Fällungen auszuführen, mußte die Substanzlösung in zwei Teile zerlegt werden, ohne daß es jedoch nötig war, sie in verschiedenen Gefäßen zu fällen. Der erste Teil wurde in einem großen Becherglase mit einer genügenden Menge einer Bariumchloridlösung versetzt, darauf noch ein größerer Überschuß derselben hinzugefügt und nun der zweite Teil in das Gemisch eingeführt.

Zur Beantwortung der Hauptfrage, ob durch das Verfahren eine vollständige Ausgleichung der Fehler zu erreichen ist, mußten die ersten Versuche so eingerichtet werden, daß alle wesentlichen, die Umsetzung betreffenden Bedingungen, das Flüssigkeitsvolumen und die Menge des Fällungsmittels dem Sulfatgehalt entsprachen, die äußeren Bedingungen dagegen, Säure- und Salzkonzentration, gleich blieben. Der Zusatz von Bariumchlorid betrug immer das Doppelte der erforderlichen Menge. Zahlenmäßig sind die Mengenverhältnisse für einen Einzelfall folgendermaßen festgesetzt worden:

Angewendete Menge Na_2SO_4	Gesamtvolumen	Darin:		
		NaCl	HCl	$BaCl_2 . 2 H_2O$
0,300 *g*	300 *ccm*	2 *g*	0,5 *g*	1,03 *g*

Die beiden Teile der Sulfatlösung wurden einander gleich gemacht. Zur Fällung diente eine Lösung von 2,5 *g* $BaCl_2.2\,H_2O$ in 100 *ccm*; das sind für 0,3 *g* Natriumsulfat 42 *ccm*. Davon erhielt der erste Teil nur eine ihm entsprechende Menge — im angeführten Falle 11 *ccm* —, so daß für den zweiten fast das Dreifache übrig blieb.

Erste Versuchsreihe.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Na_2SO_4 *g*	$BaSO_4$ Gefunden *g*	$BaSO_4$ Berechnet *g*	Fehler %
1	0,3994	0,6542	0,6555	— 0,2
2	0,3992	0,6530	0,6551	— 0,3
3	0,2507	0,4113	0,4120	— 0,2
4	0,2011	0,3302	0,3305	— 0,1
5	0,1516	0,2493	0,2492	± 0

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Ausgleichverfahren günstig gewirkt hat. Weil die Mehrzahl der gefundenen Werte ein wenig unter dem richtigen liegt, ist nun von einem Mittel, das die Teilungsmethode zur Erhöhung und Verminderung der Ergebnisse bietet, Gebrauch gemacht worden. Der zweite Teil der Substanz, durch dessen Fällung der Eintritt des Bariumchlorids in das Bariumsulfat begünstigt wird, ist auf Kosten des ersten erhöht worden, indem die Gesamtlösung, die 100 *ccm* betrug, in 47 und 53 *ccm* geteilt wurde. Außerdem aber mußte noch eine weitere einschneidende Änderung vorgenommen werden. Die ersten Versuche sollten lediglich über die Wirkung des Teilungsverfahrens Auskunft geben. Für die praktische Anwendung können sie nur dann in Betracht kommen, wenn der Sulfatgehalt der Substanz schon annähernd bekannt ist. Um der Methode eine größere Anwendbarkeit zu verleihen, mußten nun in die Vorschrift auch für die wesentlichen Bedingungen, den Zusatz von Bariumchlorid und das Volumen, bestimmte, von dem Sulfatgehalt unabhängige Werte eingesetzt werden. Dazu wurden die schon oben zur Anwendung auf 0,3 *g* Natriumsulfat festgesetzten Zahlenverhältnisse gewählt. Es wurde also so verfahren, wie es annähernd schon üblich ist, daß man die Substanz auf ein bestimmtes Volumen löst und mit einer bestimmten Menge der Bariumchloridlösung fällt. Wenn auf diese Weise Bestimmungen verschiedener Sulfatmengen ausgeführt wurden, mußte sich zeigen, in welchem Umfange die Methode gültig ist. Es war beabsichtigt, die Versuche mit Mengen von 0.25—0.5 *g* Natriumsulfat auszuführen, mithin mußte die für die höheren Glieder dieser Reihe erforderliche Menge der Bariumchloridlösung nicht nur auf diese, sondern auch auf die niederen angewendet werden. Für die Hälfte der Sulfatlösung sind das etwa

18 *ccm*. Es zeigte sich aber, wie aus der folgenden Zusammenstellung, Versuch Nr. 1, hervorgeht, daß dann bei den geringeren Sulfatgehalten eine Erhöhung des Ergebnisses eintritt. Sie wird durch den Bariumüberschuß, der in die Lösung gelangt, verursacht. Eine genauere Erklärung läßt sich aus der Tatsache herleiten, daß bei schnellerer Fällung höhere Ergebnisse erhalten werden als bei langsamer, denn die Bariumchloridlösung war immer aus einer Bürette im Strahl, also ziemlich schnell eingelassen worden. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde nun ein Parallelversuch (Nr. 2) mit einer ebenso geringen Sulfatmenge angestellt, zur Fällung aber zunächst nur die erforderliche Menge der Bariumchloridlösung — etwa 11 *ccm* — und erst nach einer längeren Pause der Rest von 7 *ccm* zugesetzt. Da sich nun der richtige Wert ergeben hat, muß man schließen, daß im ersten Versuch die Erhöhung dadurch verursacht worden ist, daß der Bariumüberschuß schon in die Lösung gelangt ist, bevor die normale Umsetzung abgeschlossen war und auf das noch unangegriffene Natriumsulfat eingewirkt hat. Nun war noch festzustellen, ob auch bei den höheren Sulfatgehalten diese Unterbrechung eintreten darf, ohne daß das Ergebnis geschädigt wird. Die durch die Versuche Nr. 3 und 4 erhaltenen Werte beweisen, daß es sich so verhält.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Na_2SO_4 *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Berechnet $BaSO_4$ *g*	Zusatz an $BaCl_2$-Lösung *ccm*	Fehler %
1	0,2530	0,4182	0,4158	18	+ 0,6
2	0,2478	0,4071	0,4073	11 7	— 0,05
3	0,4032	0,6627	0,6627	11 7	± 0
4	0 4586	0,7541	0,7537	11 7	± 0

Da auf diese Weise der zwischen den höheren und niederen Sulfatgehalten bestehende Zwischenraum überbrückt worden ist, hat sich der Geltungsbereich der Methode auf das Doppelte vergrößert.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind zwar unter Mitwirkung der Fällung des zweiten Teils der Sulfatlösung zustande gekommen, doch liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß sie zu der Erhöhung des Wertes beigetragen hat. Bei der ersten Fällung hat der anfänglich große Überschuß des Sulfates dauernd abgenommen und zuletzt einem Bariumüberschuß Platz gemacht. Bei der Fällung des zweiten Teils hat ein solcher Wechsel nicht stattgefunden. Da die Sulfatlösung auch zum Schluß noch in einen Überschuß der Bariumlösung eingeflossen ist, haben während der ganzen Fällung dieselben Bedingungen bestanden.

Infolgedessen hat die zweite Hälfte des Sulfates einen Plusfehler in das Ergebnis gebracht, der nur von der Menge des Sulfates abhängig war. (Siehe diese Seite, Zeile 4 von unten.)

In die Vorschrift mußten also zwei Änderungen aufgenommen werden: Daß die Sulfatlösung in zwei ungleiche Teile zerlegt, und daß der Zufluß der Bariumlösung an der bezeichneten Stelle auf einige Minuten unterbrochen werden soll.

Zweite Versuchsreihe.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Na_2SO_4 g	Gefunden $BaSO_4$ g	Berechnet $BaSO_4$ g	Fehler %
1	0,5003	0,8172	0,8223	— 0,62
2	0,4500	0,7398	0,7396	0
3	0,4002	0,6563	0,6578	— 0,2
4	0,3507	0,5758	0,5764	— 0,1
5	0,3501	0,5746	0,5754	— 0,1
6	0,3000	0,4933	0,4931	0
7	0,3000	0,4938	0,4931	+ 0,2
8	0,2494	0,4098	0,4099	0
9	0,2493	0,4098	0,4097	0
10	0,2008	0,3290	0,3300	— 0,3
11	0,1502	0,2447	0,2469	— 0,9

Aus dieser Zahlenreihe sind die Grenzen, innerhalb deren die Methode anwendbar ist, zu erkennen. Am oberen Ende der Reihe ist bei Anwendung von 0,45 *g* Natriumsulfat noch ein richtiges Ergebnis gefunden worden, aus der Lösung von 0,5 *g* dagegen ein zu niedriges. Der Bariumüberschuß, in den die zweite Hälfte des Sulfates gelangt ist, war schon zu gering, bei Anwendung von 0,6 *g* würde er Null sein. Daraus läßt sich der Überschuß, der in der Lösung mindestens vorhanden sein muß, damit noch der richtige Wert erhalten wird, berechnen. Er beträgt etwa 0,26 *g* krystallisiertes Bariumchlorid. — Am unteren Ende der Reihe sind bei der Bestimmung von 0,20 und 0,15 *g* Natriumsulfat hier zu niedrige, in der ersten Versuchreihe richtige Ergebnisse erhalten worden. Infolge der Volumvergrößerung wird die Löslichkeit des Bariumsulfates bemerkbar. — Bei Anwendung von 0,25 *g* Natriumsulfat hinterbleibt in der Lösung ein Überschuß von 0,6 *g* Bariumchlorid, bei Anwendung von 0,45 *g* Natriumsulfat ein Überschuß von 0,27 *g* Bariumchlorid, doch sind trotz des großen Unterschiedes in beiden Fällen richtige Werte erhalten worden. Daraus ergibt sich eine Bestätigung der oben (Zeile 1—2) aufgestellten Behauptung, daß die zweite Fällung in das Gesamtergebnis einen Plusfehler bringt, der nur von der Menge des Sulfates abhängt. — Die Methode kann also angewendet werden, wenn man imstande ist,

aus der Substanz eine Menge zu entnehmen, die zwischen 0,25 und 0,45 *g* Natriumsulfat enthält.

Die in dieser Reihe gefundenen Werte sind noch nicht ganz befriedigend. Als Grund ist vermutet worden, daß außer den zwei erwähnten Faktoren noch ein dritter wirksam gewesen ist. Oben ist schon erwähnt worden, daß und aus welchem Grunde zu niedrige Ergebnisse erhalten werden, wenn man die Bariumchloridlösung sehr langsam in die des Sulfates einfließen läßt. Man kann also die Ergebnisse durch beschleunigtes Zusetzen der Fällungsflüssigkeit willkürlich erhöhen, und man muß diese, um gleiche Werte zu erhalten, auch mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zulaufen lassen. Diese Tatsache ist zwar bei den bisherigen Bestimmungen schon beachtet worden, doch wurde nun, um die Auslaufzeit genauer regeln zu können, noch eine dritte Versuchsreihe angefangen.

Um die Forderung, daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen der Bariumchloridlösung in die Sulfatflüssigkeit einfließen sollen, zu erfüllen, könnte man Ausflußspitzen von bestimmter Weite anwenden. Doch hat sich diese Methode nicht als zweckmäßig erwiesen. Dagegen hat sich ergeben, daß man hinreichend gleichmäßige Einlaufszeiten erreicht, wenn man die Bariumchloridlösung in kleinen Teilen schnell zulaufen läßt und die dazwischenliegenden Pausen durch Sekundenzählen gleich macht. Auf diese Weise erhalten Sulfatlösungen verschiedenen Gehaltes die für sie erforderlichen Zusätze in den entsprechenden Zeiten. In dem umgekehrten Falle, wie er für die zweite Sulfathälfte vorliegt, ist ähnlich verfahren worden (s. u.).

Dritte Versuchsreihe.

Versuch Nr.	Angewendete Menge Na_2SO_4 *g*	Gefunden $BaSO_4$ *g*	Berechnet $BaSO_4$ *g*	Fehler %
1	0,4660	0,7659	0,7659	± 0
2	0,3501	0,5747	0,5754	— 0,12
3	0,3000	0,4936	0,4931	+ 0,1
4	0,3000	0,4933	0,4931	± 0
5	0,2507	0,4125	0,4121	+ 0,1
6	0,2000	0,3277	0,3287	— 0,3

Wenn man berücksichtigt, daß die Niederschläge, die längere Zeit geglüht werden mußten, kleine Mengen von Natriumsulfat und Bariumchlorid enthielten, kann man diese Ergebnisse für befriedigend erklären. Bei Anwendung von 0,2 *g* Natriumsulfat ist wieder ein deutlicher Verlustfehler eingetreten.

Zu diesen Versuchen sind nur Lösungen, die keine das Ergebnis schädigenden Bestandteile enthielten, angewendet worden. Es wird also oftmals nötig sein, eine gegebene Substanz zu reinigen.

Vorbereitung der Substanzlösung.

Im allgemeinen kann man so verfahren, daß man freie Salzsäure verjagt und Salpetersäure durch zweimaliges Abdampfen mit Salzsäure entfernt. Darauf werden Schwermetalle durch Kochen der Lösung mit Natriumcarbonat gefällt. Kleine Mengen von Kupfer und Aluminium bleiben dabei in Lösung, scheiden sich aber beim Neutralisieren ab. Kalium, das nicht entfernt werden kann, wirkt auch bei Anwendung dieses Verfahrens auf das Ergebnis vermindernd ein. In einem Versuch, in dem 0,5 *g* Natriumchlorid der Lösung durch 0,5 *g* Kaliumchlorid ersetzt worden waren, wurde gefunden:

Angewendete Menge Na_2SO_4	Gefunden $BaSO_4$	Berechnet $BaSO_4$	Fehler
0,3506 *g*	0,5738 *g*	0,5762 *g*	— 0,4%

Ähnlich verhalten sich Ammoniumsalze, und da bei ihrer Gegenwart Ammoniumsulfat in den Niederschlag aufgenommen wird, entsteht beim Glühen ein weiterer Verlust. Deswegen werden Eisen und Aluminium nicht mit Ammoniak, sondern mit Natriumcarbonat gefällt, und wenn in der Substanz schon Ammoniumsalze vorhanden sind, müssen sie durch Kochen mit Natriumcarbonat zersetzt werden.

Ausführung der Bestimmung.

1. Teilung der Substanz.

Die neutrale Lösung wird mit 20 *ccm* einer 10%igen Lösung von schwefelsäurefreiem Natriumchlorid[1]) und 5 *ccm* einer 10%igen Lösung von Salzsäure versetzt, in einen Meßzylinder der breiten Form von 100 *ccm* Inhalt übertragen, auf 100 *ccm* aufgefüllt und gut gemischt. Davon gießt man 47 *ccm* in ein Becherglas von 600 *ccm* Inhalt, den Rest bringt man unter Nachspülen in einen Philippsbecher von 250 *ccm*. Den ersten Teil verdünnt man noch mit 100 *ccm* Wasser und erhitzt ihn bis nahe zum Kochen. Der zweite Teil wird auf etwa 90 *ccm* verdünnt und warm gestellt.

2. Fällung der beiden Teile.

Nun läßt man aus einer Bürette, die eine längere, S-förmig gebogene Auslaufröhre besitzt, zunächst 11 *ccm* der Bariumchloridlösung in das Becherglas ein, und zwar in Teilen von etwa 2 *ccm*. In den Pausen, die durch Zählen auf 5 Sek. bemessen werden, rührt man um. Nach einer

[1]) Da die Lösung meistens schon Natriumchlorid enthält, muß es berücksichtigt werden; beim Eindampfen der ursprünglichen Lösung bietet sich eine Gelegenheit, seinen Betrag zu ermitteln; auch die bei der Fällung der Metalle sich bildende Menge ist anzurechnen.

Unterbrechung von 3 Min. werden dann noch 7 *ccm* in derselben Weise hinzugesetzt. Darauf erhitzt man 24 *ccm* der Bariumchloridlösung in einem Kölbchen und fügt sie ebenfalls, aber ohne Unterbrechung, hinzu. — In diese Flüssigkeit, die während der Fällung heiß gehalten worden ist, wird nun der zweite Teil der Sulfatlösung, den man ebenfalls erhitzt hat, in mäßig starkem Strahle und in 4—5 Teilen eingegossen. Die Pausen werden wieder auf etwa 5 Sek. bemessen. Man erhitzt wieder, läßt das Gefäß noch $^1/_2$ Stde. über einer kleinen Flamme stehen und filtriert nach 12 Stdn.

Über die Art, wie der Niederschlag auf das Filter zu bringen ist, bemerken die Lehrbücher, man solle ihn nach dem Filtrieren der Mutterlauge mehrmals mit heißem Wasser dekantieren. Das gefällte Bariumsulfat hat aber die Eigenschaft, daß seine Teile in salzarmem Wasser auseinanderfliehen und an den Wänden „kriechen". Das hat zur Folge, daß die letzten Mengen hartnäckig am Glase haften. Bringt man das Bariumsulfat dagegen mit Hilfe der Mutterlauge auf das Filter, so verhält es sich wie jeder andere Niederschlag.

Beim Glühen muß berücksichtigt werden, daß die Niederschläge fremde, wenn auch schwer flüchtige Salze enthalten und da man genötigt ist, sie längere Zeit zu glühen, muß es immer die gleiche Zeit geschehen. Die Niederschläge wurden nach vorsichtigem Veraschen 10 Min. lang im unvollkommen bedeckten Platintiegel auf Dunkelrotglut erhitzt.

Über das Verfahren, die Schwefelsäure unter Teilung der Substanz zu bestimmen, sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.

V. Teil[1]).

Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} - C_2O_4^{\prime\prime}$.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 31. Dezember 1941.]

Bekanntlich besitzt das Magnesiumoxalat die Eigenschaft, sehr stabile übersättigte Lösungen zu bilden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, durch systematische Untersuchungen festzustellen, auf welche Weise sich diese Eigenschaft hinsichtlich der Empfindlichkeitswerte der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} - C_2O_4^{\prime\prime}$ äußern wird. Außerdem wurden Untersuchungen über die Löslichkeit von Magnesiumoxalat ausgeführt, um die Versuchsergebnisse

[1]) I. Teil: diese Ztschrft. **114**, 81 (1938); II. Teil: diese Ztschrft. **115**, 305 (1938 39); III. Teil: diese Ztschrft. **119**, 16 (1940); IV. Teil: diese Ztschrft. **121**, 92 u. 190 (1941).

zur Schaffung eines zweckmäßigeren Verfahrens zur Trennung von Calcium und Magnesium nach der Oxalatmethode ausnutzen zu können.

Spezielle Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} - C_2O_4^{\cdot\cdot}$ sind mir nicht bekannt. Als solche könnte man die Untersuchungen von F. Kohlrausch und F. Mylius[1]) über die übersättigten Lösungen von Magnesiumoxalat heranziehen. W. M. Fischer[2]) sowie Z. Herrmann[3]) haben die übersättigten Magnesiumoxalatlösungen besonders gründlich untersucht.

Für die folgenden Untersuchungen über die Reaktionsempfindlichkeit habe ich die nachstehenden Lösungen benutzt:

1. $MgCl_2$-Lösung I: 1 *ccm* enthält 0,02422 *g* Mg = 0,1119 *g* MgC_2O_4.
2. „ „ II: 1 „ „ 0,002422 „ „ = 0,01119 „ „
3. „ „ III: 1 „ „ 0,0002422 „ „ = 0,001119 „ „
4. 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung,
5. Normale Lösungen von NH_4Cl, NH_3 und CH_3COOH.

Die Versuche habe ich im großen und ganzen auf dieselbe Weise ausgeführt, wie meine bisherigen Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen[4]). Die Besonderheiten, die sich bei den vorliegenden Untersuchungen ergaben, bestehen darin, daß die Reaktionsempfindlichkeit während einer großen Zeitdauer untersucht werden mußte und daß der Einfluß verschiedener Faktoren, wie Impfen mit Magnesiumoxalat und Calciumoxalat, Reiben mit dem Glasstab usw., untersucht werden mußte.

1. Einfluß der Zeitdauer und der Ammoniumoxalatmenge.

Es wurden hierfür vier Versuchsreihen angestellt. An Fällungsmittel wurden benutzt: bei der ersten Versuchsreihe 1 *ccm*, bei der zweiten 2 *ccm*, bei der dritten 5 *ccm* und bei der vierten 9 *ccm* 0,6 n-Ammoniumoxalatlösung. In Tabelle 1 (S. 94) sind die Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Empfindlichkeitswerte der Reaktion sehr stark von der Einwirkungsdauer und von der Reagensmenge abhängen. Beträgt die Reagensmenge 1 *ccm* 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung, so ist die Reaktionsempfindlichkeit zuerst sehr gering, sie nimmt mit der Zeit zu und nach 30 Tagen (720 Stdn.) erreicht sie 0,000727 *g* Mg für 10 *ccm*. — Bei einer Reagensmenge von 2 *ccm* ist die Reaktionsempfindlichkeit zuerst größer als bei einer solchen von 1 *ccm*. Sie nimmt

[1]) Sitzungsber. der preuß. Akad. der Wissensch. 1904, S. 1223; F. Kohlrausch, Ztschrft. f. physikal. Chem. **64**, 129 (1908). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 62 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 193 (1927). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **182**, 395 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 187 (1930). — [4]) Diese Ztschrft. **114**, 81 (1938); **115**, 305 (1938/39); **119**, 16 (1939); **121**, 92 und 190 (1940).

auch in diesem Falle mit der Zeit zu, aber auch nach 30 Tagen kann sie nicht die Empfindlichkeit eines Zusatzes von 1 *ccm* Ammoniumoxalatlösung erreichen. Dieselbe Tatsache ist deutlicher bei den Versuchsreihen mit 5 und 9 *ccm* 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung zu beobachten. — Die Versuche ergaben also, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Fällungsvorgang bei den Proben schneller verläuft, die mehr $(NH_4)_2C_2O_4$ enthalten, und daß nach 720 Stdn. der Fällungsvorgang um so unvollständiger und folglich die Reaktionsempfindlichkeit um so geringer ist, je größer die $(NH_4)_2C_2O_4$-Menge ist.

Tabelle I.

Nr.	Magnesiumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Die Niederschlagsabscheidung beginnt nach Stunden	Empfindlichkeit der Reaktion für 10 *ccm* Mg *g*	Empfindlichkeit der Reaktion für 10 *ccm* MgC_2O_4 *g*
1	9 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	0	1	96	0,2180	1,0071
2	5 „ „ I	4	1	48	0,1211	0,5595
3	1 „ „ I	8	1	48	0,0242	0,1119
4	5 „ „ II	4	1	48	0,0121	0,05595
5	1 „ „ II	8	1	144	0,00242	0,01119
6	5 „ „ III	4	1	264	0,00121	0,004476
7	3 „ „ III	6	1	720	0,000727	0,003357
8	1 „ „ III	8	1	720	—	—
1	8 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	0	2	$4^1/_2$	0,1938	0,8972
2	5 „ „ I	3	2	7	0,1211	0,5595
3	1 „ „ I	7	2	5	0,02422	0,1119
4	5 „ „ II	3	2	15	0,01211	0,05595
5	1 „ „ II	7	2	90	0,002422	0,01119
6	5 „ „ III	3	2	216	0,001211	0,00560
7	4 „ „ III	4	2	720	0,000969	0,00448
8	3 „ „ III	5	2	720	—	—
1	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	0	5	$^1/_3$	0,1211	0,5595
2	1 „ „ I	4	5	$1^1/_3$	0,02422	0,1119
3	5 „ „ II	0	5	$4^1/_2$	0,01211	0,05595
4	1 „ „ II	4	5	144	0,002422	0,01119
5	0,7 „ „ II	4,3	5	720	0,001695	0,00783
6	5,0 „ „ III	0	5	720	—	—
1	1 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	0	9	$^1/_4$	0,02422	0,1119
2	0,5 „ „ I	0,5	9	20	0,01211	0,0560
3	1,0 „ „ II	0	9	720	0,002422	0,0112
4	0,5 „ „ II	0,5	9	720	—	—

Die Angaben der Tabelle I (S. 94) zeigen noch folgende Besonderheiten: Wenn die Ammoniumoxalatmenge 1 *ccm* beträgt, so erhält man nach 24 Stdn. in keiner Probe eine Fällung. Es entstehen erst nach 48 Stdn. schwache Fällungen in den Versuchen Nr. 2, 3 und 4; Nr. 1 bleibt dabei noch klar. Nach 96 Stdn. erscheint eine schwache Fällung auch in Nr. 1, während die Fällungen in den Versuchen Nr. 2, 3 und 4 zunehmen. Um schließlich in den Versuchen Nr. 5, 6 und 7 kleine Fällungen entstehen zu lassen, ist es notwendig, die Dauer der Einwirkung auf 144, bzw. 264 und 720 Stdn. zu erhöhen. — Ähnliche Erscheinungen wurden bei der Versuchsreihe mit 2 *ccm* $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung beobachtet. Hier bildete sich ein Niederschlag erst nach 4 Stdn. und 30 Min. aus, und zwar zuerst in Nr. 1, dann in Nr. 3 (nach 5 Stdn.) und später in Nr. 2 (nach 7 Stdn.). Es wurde also auch hier, wie bei meinen früheren Untersuchungen[1]), die besondere Tatsache beobachtet, daß die Zeitdauer, die zur Entstehung eines Niederschlags notwendig ist, nicht immer der Menge des zu fällenden Ions in der Probe proportional ist. — Was nun die Versuchsreihen mit 5 und 9 *ccm* Ammoniumoxalatlösung anbetrifft, so entspricht bei ihnen die Dauer der Einwirkung derselben Reihe, in der die $MgCl_2$-Menge in den Proben abnimmt.

2. Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse.

Ein großer Teil der besonderen Tatsachen, die bei der Untersuchung der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ festgestellt worden sind, steht unzweifelhaft im Zusammenhang mit der Eigenschaft des Magnesiumoxalats, übersättigte Lösungen zu bilden. Dieser Umstand einerseits und die Feststellung, daß die Versuchsergebnisse von Tabelle I (S. 94) nicht mit denjenigen von W. M. Fischer (a. a. O.) übereinstimmen, andererseits haben mich veranlaßt, zu untersuchen, ob die Versuchsergebnisse reproduzierbar sind. Zu diesem Zweck habe ich mehrere Versuche ausgeführt, und zwar unter vollständig gleichen Versuchsbedingungen, wobei auch die Beobachtungen nach der gleichen Zeit angestellt wurden. In Tabelle II (S. 96) sind die Resultate dieser beiden Versuchsreihen angegeben.

Es folgt aus den Ergebnissen dieser und mehrerer anderer Versuchsreihen, daß die Abscheidungen nicht nach gleicher Zeitdauer auftreten, d. h. daß die Erscheinungen beim Fällen von Magnesiumoxalat nicht vollständig reproduzierbar sind. Größere Unterschiede treten bei größerer Zeitdauer und bei den Versuchen mit geringeren Magnesiumchloridmengen ein.

Der Umstand, daß die Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ für große Einwirkungsdauer untersucht werden mußte, und daß unter diesen Bedingungen die Versuchsergebnisse nicht ganz reproduzierbar sind, hat mich bei den folgenden Untersuchungen gezwungen, stets gleichzeitig zwei Versuchs-

[1]) Kolloid-Ztschrft. **95**, 43 (1941).

reihen auszuführen. Mit der einen Versuchsreihe sollte dabei der Einfluß des betreffenden Faktors untersucht werden, während die andere Versuchsreihe, die Blindversuchsreihe genannt werden kann, nur zeigen sollte, wie die Erscheinungen verlaufen, wenn, unter sonst gleichen Bedingungen, die Reaktion in Abwesenheit des zu prüfenden Faktors ausgeführt wird.

Tabelle II.

Nr.	Magnesiumchloridlösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Die Niederschlagsabscheidung beginnt nach Stunden: erste Versuchsreihe	zweite Versuchsreihe	Empfindlichkeit für 10 *ccm* *g* Mg
1	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	1	4	$5^1/_2$	6	0,12110
2	1 „ „ I	5	4	$8^2/_3$	9	0,02422
3	5 „ „ II	1	4	25	24	0,01211
4	1 „ „ II	5	4	124	96	0,00242
5	5 „ „ III	1	4	240	200	0,00121
6	4 „ „ III	2	4	nach 240 Stdn. klar		—

3. Einfluß von NH_4Cl, NH_3 und CH_3COOH.

Versuchsreihen, bei denen die Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + (NH_4)_2C_2O_4$ in Gegenwart von 2 *ccm* n-Ammoniumchloridlösung oder 2 *ccm* n-Essigsäure oder 1 *ccm* n-NH_4Cl-Lösung und 0,2 *ccm* n-NH_3-Lösung durchgeführt wurden und die von entsprechenden Blindversuchsreihen begleitet waren, ergaben, daß der Einfluß dieser Stoffe auf den Verlauf des Fällungsvorganges unwesentlich ist. Dieses Versuchsergebnis stimmt nicht mit der Behauptung von Z. Herrmann (a. a. O.) überein, daß Ammoniumsalze den Vorgang der Fällung von MgC_2O_4 bedeutend verlangsamen.

4. Einfluß des Erwärmens.

Die bisher betrachteten Ergebnisse wurden erhalten bei der Durchführung der Versuche bei gewöhnlicher Temperatur. Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, habe ich einige Versuchsreihen ausgeführt, und zwar so, daß bald nach dem Zusammenbringen der entsprechenden Lösungen die Proben je 5 Min. im kochenden Wasserbad erwärmt wurden. In Tabelle III (S. 97) sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Im Vergleich mit den Versuchen von Tabelle I (S. 94) zeigen die Ergebnisse der Tabelle III, daß das Erwärmen den Krystallisationsvorgang stark beschleunigt, und zwar unabhängig davon, ob man für die Versuche 5, 2 oder 1 *ccm* 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung verwendet. Diese Angaben zeigen ferner, daß die Beschleunigung des Krystallisationsvorganges größer ist, wenn die $MgCl_2$-Menge verhältnismäßig groß ist. Ist hingegen

die $MgCl_2$-Menge nicht groß, so findet trotz des Erwärmens keine Fällung statt, auch wenn das Erwärmen wiederholt wird. Es folgt daraus, daß für größere Einwirkungsdauer die Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ nach dem Erwärmen nicht größer ist als bei gewöhnlicher Temperatur. — Diese Versuche haben außerdem noch gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit der Resultate bei der Ausführung der Reaktion bei hoher Temperatur schlechter ist.

Tabelle III.

Nr.	Magnesiumchloridlösung	Wasser *ccm*	0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Beobachtete Erscheinungen
1	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	0	5	Während des Erwärmens: starke Trübung
2	1 „ „ I	4	5	Bald nach dem Erwärmen: starke Trübung
3	5 „ „ II	0	5	Schwache Trübung nach 24 Stdn.
4	3 „ „ II	2	5	„ „ „ 120 „
5	1 „ „ II	4	5	„ „ „ 168 „
6	5 „ „ III	0	5	Keine Trübung nach 240 Stdn.
7	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	3	2	Bald nach dem Erwärmen: schwache Trübung
8	1 „ „ I	7	2	„ „ „ „ „ „
9	5 „ „ II	3	2	„ „ „ „ „ „
10	3 „ „ II	5	2	Schwache Trübung nach 1 Stde.
11	1 „ „ II	7	2	„ „ „ 120 Stdn.
12	5 „ „ III	3	2	„ „ „ 164 „
13	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	4	1	Bald nach dem Erwärmen: schwache Trübung
14	1 „ „ I	8	1	„ „ „ „ „ „
15	5 „ „ II	4	1	„ „ „ „ stärkere Trübung als bei Nr. 14.
16	3 „ „ II	6	1	„ „ „ „ „
17	1 „ „ II	8	1	Ganz schwache Trübung nach 4½ Stdn.
18	5 „ „ III	4	1	„ „ „ „ 28 „

5. Einfluß des Impfens und des Reibens.

Für diese Versuche habe ich einen dünnen Brei eines feinkrystallinischen Präparates von $MgC_2O_4.2\,H_2O$ oder von $CaC_2O_4.H_2O$ benutzt. Die zu prüfende Probe wurde mit Hilfe eines Glasstabes mit einer geringen Menge des Breies beimpft.

a) Die Ergebnisse der Versuche, bei denen mit $MgC_2O_4.2\,H_2O$ geimpft wurde, sind in Tabelle IV (S. 98) angegeben.

Im Vergleich mit den Versuchen von Tabelle I (S. 94) [illegible] Versuchsergebnisse, daß das Impfen mit Magnesiumoxalat [illegible] sationsvorgang begünstigt und daß diese Wirkung des Im[illegible]

BIBLIOTHEK [illegible] MÜNCHEN

bei den Proben mit verhältnismäßig größeren $MgCl_2$-Mengen äußert. Demzufolge nimmt die Reaktionsempfindlichkeit nach größerer Zeitdauer auch nach dem Impfen mit Magnesiumoxalat nicht zu.

Tabelle IV.

Nr.	Magnesiumchloridlösung	Wasser *ccm*	0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Beobachtete Erscheinungen
1	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	0	5	Bald nach dem Impfen: schwache Trübung
2	1 „ „ I	4	5	„ „ „ „ „ „
3	5 „ „ II	0	5	„ „ „ „ „ „
4	3 „ „ II	2	5	„ „ „ „ „ „
5	1 „ „ II	4	5	Nach 37 Min.: schwache Trübung
6	5 „ „ III	0	5	„ 192 Stdn.: keine Trübung
7	5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung I	3	2	Nach 1 Stde. 15 Min.: schwache Trübung
8	1 „ „ I	7	2	„ „ „ „ „
9	5 „ „ II	3	2	„ 1 Stde.: schwache Trübung
10	3 „ „ II	5	2	„ „ „ „
11	1 „ „ II	7	2	„ 10 Stdn.: ganz schwache Trübung
12	5 „ „ III	3	2	„ 144 „ „ „ „

b) Ähnliche Versuche, bei denen mit Calciumoxalat geimpft wurde, haben gezeigt, daß das Calciumoxalat ebenfalls impfend wirkt und daß seine impfende Wirkung verhältnismäßig schwächer ist als diejenige von Magnesiumoxalat.

c) Das Reiben mit einem Glasstab bewirkt ebenfalls eine Zunahme der Krystallisationsgeschwindigkeit. Die Reaktionsempfindlichkeit von kleineren $MgCl_2$-Mengen und bei größerer Zeitdauer wird von diesem Faktor nicht wesentlich beeinflußt.

6. Löslichkeit von Magnesiumoxalat in Wasser.

Die Angaben über die Löslichkeit von Magnesiumoxalat sind spärlich und widersprechend. Nach F. Kohlrausch[1]) beträgt die Löslichkeit in Wasser 0,300 *g* MgC_2O_4 in 1 *l* bei 18°. N. G. Chatterjee und N. R. Dhar[2]) fanden, daß die gesättigte wäßrige Lösung 0,32 *g* MgC_2O_4 bei 36° und 0,40 *g* bei 92° enthält. Nach F. P. Treadwell[3]) ist die Löslichkeit 0,5015 *g* MgC_2O_4 in kaltem Wasser und 0,5824 *g* in heißem Wasser. Die Löslichkeit des Magnesiumoxalats nimmt aber bei Gegenwart von $(NH_4)_2C_2O_4$ zu,

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **50**, 356 (1904). — [2]) A. Seidell, Solubilities of inorganic and organic compounds, S. 1285 (1928). — [3]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II., 11. Aufl., S. 67 (1923).

da unter diesen Bedingungen komplexe Verbindungen entstehen. M. Bobtelsky und Frau Malkowa-Janowski[1]) untersuchten die Löslichkeit von Magnesiumoxalat in Lösungen von $(NH_4)_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$ und NH_4Cl bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°.

Ich habe systematische Untersuchungen über die Löslichkeit von Magnesiumoxalat in Wasser durchgeführt. Es sollte hierbei verfolgt werden, wie sich die große Neigung von Magnesiumoxalat, übersättigte Lösungen zu bilden, auf seine Löslichkeit äußern wird. Die Untersuchungen wurden in folgender Weise durchgeführt.

Es wurde reines Magnesiumoxalat ($MgC_2O_4 . 2\,H_2O$) aus äquivalenten Mengen reiner Präparate von Magnesiumchlorid und Ammoniumoxalat dargestellt; damit wurden die folgenden zwei Versuchsreihen angestellt:

1. 4 *g* des bei 30° getrockneten Präparates wurden mit 2 *l* destilliertem Wasser übergossen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen und oft geschüttelt.

2. 4 *g* des Präparates wurden mit 2 *l* heißem Wasser übergossen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen und ebenfalls oft geschüttelt.

Nach bestimmten Zeitintervallen wurden von den beiden Flüssigkeiten Proben abfiltriert; in je 100 *ccm* Filtrat der beiden gesättigten Lösungen wurde die Magnesiumoxalatmenge a) durch Titration mit Kaliumpermanganat und b) gewichtsanalytisch als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. In Tabelle V (S. 100) sind die Resultate dieser Bestimmungen zusammengestellt.

Die Resultate dieser Versuche zeigen: a) die Konzentration von MgC_2O_4 in der nicht erwärmten Versuchsreihe nimmt zuerst mit der Zeit zu, erreicht ein Maximum, fängt dann an abzunehmen und strebt einem Minimum zu, das bei dem Versuch 19 erreicht ist; b) bei der erwärmten Versuchsreihe ist die MgC_2O_4-Konzentration zuerst größer, dann nimmt sie ab und strebt einem Minimum zu, das gleich demjenigen in der nicht erwärmten Versuchsreihe ist; c) die Angaben der titrimetrischen und der gewichtsanalytischen Bestimmungen stimmen gut überein.

Diese Angaben über die Löslichkeit von MgC_2O_4 stimmen nicht mit denjenigen von Kohlrausch, Chatterjee und Dhar und F. P. Treadwell überein. Ferner zeigt ein Vergleich der Ergebnisse der Tabelle I (S. 94) mit denjenigen der Tabelle V (S. 100) das Folgende: Es ergibt sich aus Tabelle I, daß die MgC_2O_4-Menge, die 1000 *ccm* Lösung nach 720 Stdn. sättigt, 0.3357 *g* ist, wenn als Fällungsmittel 1 *ccm* 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung verwendet wird. Beträgt aber die Reagensmenge 2 *ccm*, so ist nach derselben Zeit die MgC_2O_4-Menge, die 1000 *ccm* Lösung sättigt,

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1434 (1927); vgl. diese Ztschrft. **77**, 460 (1929).

0,4476 *g*. Wenn als Fällungsmittel 5 *ccm* 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung benutzt werden. so ist die Menge an MgC_2O_4 0,7833 *g* und zuletzt ist für 9 *ccm* Fällungsmittel die MgC_2O_4-Menge 1,119 *g*. — Diese Angaben stimmen nicht mit den Angaben über die Löslichkeit des Magnesiumoxalats (vgl. Tabelle V) überein.

Tabelle V.

Nr.	Nach wie viel Tagen ist die Probe genommen	Die Probe ist	Zimmertemperatur °	1000 *ccm* gesättigte Lösung enthalten nach der titrimetrischen Bestimmung	nach der Bestimmung als $Mg_2P_2O_7$
1	1	nicht erwärmt	18	0,3859 *g* MgC_2O_4	0,3800 *g* MgC_2O_4
2	1	erwärmt	18	0,4365 „ „	0,4312 „ „
3	2	nicht erwärmt	17	0,3963 „ „	—
4	2	erwärmt	17	0,4243 „ „	—
5	4	nicht erwärmt	15	0,3929 „ „	—
6	4	erwärmt	15	0,4086 „ „	—
7	6	nicht erwärmt	17	0,3885 „ „	0,3873 *g* MgC_2O_4
8	6	erwärmt	17	0,3998 „ „	0,3959 „ „
9	12	nicht erwärmt	17	0,3859 „ „	—
10	12	erwärmt	17	0,3876 „ „	—
11	15	nicht erwärmt	17	0,3789 „ „	—
12	15	erwärmt	17	0,3815 „ „	—
13	20	nicht erwärmt	17	0,3754 „ „	—
14	20	erwärmt	17	0,3771 „ „	—
15	26	nicht erwärmt	17,8	0,3693 „ „	—
16	26	erwärmt	17,8	0,3693 „ „	—
17	32	nicht erwärmt	20	0,3719 „ „	0,3702 *g* MgC_2O_4
18	32	erwärmt	20	0,3702 „ „	0,3732 „ „
19	40	nicht erwärmt	21	0,3667 „ „	0,3710 „ „
20	40	erwärmt	21	0,3667 „ „	0,3682 „ „
21	47	nicht erwärmt	21	0,3719 „ „	0,3710 „ „
22	47	erwärmt	21	0,3667 „ „	0,3682 „ „

Die Tatsache. daß bei 1 *ccm* 0,6 n-$(NH_4)_2C_4O_4$-Lösung die Empfindlichkeit durch eine geringere Zahl als die Löslichkeit ausgedrückt wird, kann mit der Abnahme der Löslichkeit von MgC_2O_4 in Gegenwart von $(NH_4)_2C_2O_4$ erklärt werden; die Tatsache aber, daß beim Fällen mit größeren $(NH_4)_2C_2O_4$-Mengen die Empfindlichkeit der Reaktion abnimmt, zwingt zu der Annahme, daß die Löslichkeit von MgC_2O_4 in Wasser, das mehr $(NH_4)_2C_2O_4$ enthält, größer ist. Diese Schlußfolgerung stimmt mit dem Befund von M. Bobtelsky und Frau Malkowa-Janowski (a.a.O.) für die Löslichkeit von MgC_2O_4 in $(NH_4)_2C_2O_4$ enthaltendem Wasser überein.

Allgemeine Folgerungen.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ hängt stark von der Zeitdauer ab. Das ist eine Besonderheit, die unzweifelhaft mit der Eigenschaft des Magnesiumoxalats, übersättigte Lösungen zu bilden, im Zusammenhang steht. Außerdem nimmt die Empfindlichkeit dieser Reaktion mit zunehmender Reagensmenge stark ab.

Entsprechende Versuche haben gezeigt, daß die Versuchsergebnisse nicht gut reproduzierbar sind. Sie führen aber zu sicheren Ergebnissen, wenn die Versuche von vergleichenden Versuchsreihen begleitet werden. Es zeigte sich dabei, daß die Gegenwart von Ammoniumchlorid, Ammoniak oder Essigsäure den Vorgang der MgC_2O_4-Fällung nicht wesentlich beeinflußt. Das Erwärmen, das Impfen mit $MgC_2O_4.2\,H_2O$ oder $CaC_2O_4.H_2O$ und das Reiben mit einem Glasstab beschleunigt den Krystallisationsvorgang. Zu berücksichtigen ist dabei, daß diese beschleunigende Wirkung sich nur gegenüber solchen Proben zeigt, die verhältnismäßig viel $MgCl_2$ enthalten. Demzufolge beeinflussen diese Faktoren nicht die Empfindlichkeitswerte der Reaktion, die nach größerer Zeitdauer erhalten werden.

Die Löslichkeit von Magnesiumoxalat in Wasser nimmt mit der Zeit schwach ab und strebt einem konstanten Wert zu. In Gegenwart von mehr Ammoniumoxalat nimmt hingegen die Löslichkeit von Magnesiumoxalat stark zu. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Löslichkeit von MgC_2O_4 erlauben also keine Erklärung der vielen besonderen Tatsachen und Erscheinungen, die bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ festgestellt worden sind.

Die meisten dieser besonderen Tatsachen und Erscheinungen beweisen unzweifelhaft die große Neigung des Magnesiumoxalats, stabile übersättigte Lösungen zu bilden. Sie zeigen aber auch in dieser Beziehung manche Besonderheiten. Eine solche ist z. B. die Tatsache, daß die hohe Temperatur den Krystallisationsvorgang stark beeinflußt. Besonders ist auch die Tatsache, daß die Faktoren, die den Krystallisationsvorgang beschleunigen, wie z. B. das Erwärmen, das Impfen und das Reiben, die Reaktionsempfindlichkeit nach großer Zeitdauer nicht beeinflussen. Auch die Tatsache, daß unter gewissen Bedingungen charakteristische Erscheinungen zuerst in Proben erscheinen, die weniger Magnesiumchlorid enthalten, ist bemerkenswert.

Die Tatsachen führen ferner zu dem Schluß, daß die konzentrierteren Lösungen von MgC_2O_4, die beim Fällen mit einem größeren Überschuß an Ammoniumoxalat entstehen, keine übersättigten Lösungen von MgC_2O_4, sondern echte Lösungen sind, bei denen die Ausbildung einer größeren Löslichkeit von MgC_2O_4 auf das im Wasser enthaltene Ammoniumoxalat zurückzuführen ist.

Es wird in der folgenden Arbeit gezeigt werden, auf welche Weise die Empfindlichkeitswerte der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ zur Begründung eines zweckmäßigeren Verfahrens zur Trennung von Calcium und Magnesium nach dem Oxalatverfahren benutzt werden können.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Die Trennung des Calciums vom Magnesium nach dem Oxalatverfahren.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 31. Dezember 1941.]

Der Hauptnachteil des Verfahrens zur Trennung von Calcium und Magnesium als Oxalate besteht darin, daß beim Fällen von Calcium als Calciumoxalat in Gegenwart von Magnesium oft Magnesiumoxalat mitgefällt wird. Diese Tatsache hat mehrere Forscher veranlaßt, für diesen Vorgang eine befriedigende Erklärung zu suchen und dadurch die Möglichkeit zu finden, diesen Fehler des Verfahrens zu beseitigen.

Als Grund für die gleichzeitige Fällung von Calcium und Magnesium sind verschiedene Vermutungen ausgesprochen worden. Den größten Einfluß auf die Entwicklung der Frage hat die Annahme von Th. W. Richards, Ch. F. Mc Caffrey und H. Bisbee[1]) ausgeübt, nach der die Fehler des Verfahrens auf der Okklusion von Magnesiumoxalat in dem Niederschlag von Calciumoxalat beruhen. W. M. Fischer[2]) verneint diese Erklärung nicht, Z. Herrmann[3]) nimmt nur eine Wirkung von Oberflächenadsorption an, während nach den Versuchen von Lemarchand[4]) die Verunreinigung von Calciumoxalat mit Magnesiumoxalat nur teilweise durch Okklusion verursacht wird, während die größeren Mengen von Magnesiumoxalat im Niederschlag durch gewöhnliche Magnesiumoxalatfällung aus seiner übersättigten Lösung bedingt werden.

Ich werde nicht die älteren Methoden zur Trennung von Calcium und Magnesium nach dem Oxalatverfahren in Betracht ziehen. Der Leser wird die Bibliographie bis 1924 in der Arbeit von V. Rodt und E. Kindscher[5]) finden. Es sei nur hinzugefügt, daß heute diese Trennung hauptsächlich nach der Methode von R. Fresenius[6]), durch doppelte Fällung

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **28**, 71 (1901); vgl. diese Ztschrft. **71**, 193 (1927). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 62 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 193 (1927). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **182**, 395 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 187 (1930). — [4]) Compt. rend. **180**, 745 (1925). — [5]) Chem.-Ztg. **48**, 953 und 964 (1924); Chem.-Ztg. **49**, 581 (1925); vgl. diese Ztschrft. **66**, 468 (1925); **69**, 70 (1926). — [6]) Diese Ztschrft. **7**, 310 (1868).

ausgeführt wird, daß Th. W. Richards[1]) eine Methode vorgeschlagen hat, bei der die Trennung durch einmalige Fällung stattfindet, und daß H. Noll[2]) ebenfalls eine zweckmäßige Methode zur Trennung von Calcium und Magnesium angegeben hat.

Für das gründlichere Verständnis der Oxalatmethode hat sehr viel eine Polemik beigetragen, die sich im Jahre 1925 zwischen V. Rodt und E. Kindscher einerseits und R. Heilingötter[3]), O. Kallauner[4]), H. Noll[5]) usw. andererseits abgespielt hat. Viel hat hierzu die von F. Kohlrausch und F. Mylius[6]) entdeckte Tatsache beigetragen, daß das Magnesiumoxalat sehr stabile übersättigte Lösungen bildet. Diese Tatsache wurde später von W. M. Fischer benutzt, um die besonderen Tatsachen zu erklären, die bei der Trennung von Calcium und Magnesium nach dem Oxalatverfahren vorliegen. Zu diesem Zweck hat er die Eigenschaft des Magnesiumoxalats, übersättigte Lösungen zu bilden, systematisch untersucht und ein Verfahren zur Trennung von kleinen Mengen Calcium von großen Mengen Magnesium vorgeschlagen. Die Untersuchungen von W. M. Fischer, Alma Steikman und Anna Dombrowski[7]) haben gezeigt, daß das Verfahren von W. M. Fischer gute Resultate liefert.

Die vorliegende Arbeit wurde einerseits durch einige Unklarheiten der Methode von W. M. Fischer und andererseits durch folgende Beweggründe veranlaßt:

Es wird gewöhnlich angenommen, daß das sicherste Kriterium zur Lösung der Frage, ob eine Fällungsreaktion zweckmäßig für die Gewichtsanalyse ist, die Löslichkeit des Fällungsprodukts ist. Dieses Kriterium führt unzweifelhaft oft zum Ziel. Ausnahmen sind aber zu erwarten, denn bekanntlich ist die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts nicht die einzige Bedingung für die Bildung eines Niederschlags, und die Erscheinungen des Mitreißens, der Übersättigung, der sekundären Fällungsvorgänge usw. spielen eine nicht unwesentliche Rolle bei den Fällungsvorgängen. — Da aber manche von diesen Erscheinungen bei den Untersuchungen über die Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen berücksichtigt werden können, nicht aber bei den Untersuchungen über die Löslichkeit, so war zu erwarten, daß die Empfindlichkeitsangaben in manchen Fällen von größerer Bedeutung für die Gewichtsanalyse sind, als die Angaben über die Löslichkeit des Fällungsprodukts. Als Beweis hierfür werde ich die folgenden Ergebnisse meiner Untersuchungen über die

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **23**, 383 (1900); vgl. diese Ztschrft. **41**, 50(1902). — [2]) Chem.-Ztg. **49**, 1071 (1925); vgl. diese Ztschrft. **70**, 156 (1927). — [3]) Chem.-Ztg. **49**, 241 (1925); vgl. diese Ztschrft. **67**, 468 (1925/26). — [4]) Chem.-Ztg. **49**, 1005 (1925); vgl. diese Ztschrft. **69**, 179 (1926). — [5]) Chem.-Ztg. **49**, 1071 (1925); vgl. diese Ztschrft. **70**, 156 (1927). — [6]) Sitzungsber. der Preuß. Akad. der Wissensch. 1904, S. 1223; vgl. auch F. Kohlrausch, Ztschrft. f. physikal. Chem. **64**, 168 (1908). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 69 (1926).

Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ benutzen. Diese Untersuchungen ergaben:

1. Die Löslichkeit von Magnesiumoxalat in Wasser ist so gering, daß das Verfahren zur Trennung von Calcium und Magnesium als Oxalate keine Bedeutung für die analytische Praxis haben würde, wenn es sich nur auf die Löslichkeit der beiden Oxalate gründete.

2. Das Magnesiumoxalat besitzt große Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, die um so stabiler sind, je verdünnter sie sind und je niedriger die Temperatur ist. Sie werden hingegen instabil beim Kochen, beim Impfen und beim Reiben.

3. Es folgt aus den Empfindlichkeitswerten der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$, daß es möglich erscheint, für die Trennung von Calcium und Magnesium nach der Oxalatmethode solche Versuchsbedingungen zu schaffen, daß die Methode für sehr verschiedene Mengen von Calcium und Magnesium angewendet werden kann. Zu diesem Zweck müßte man die folgenden Bedingungen innehalten, welche die Beständigkeit der übersättigten Magnesiumoxalatlösungen begünstigen: a) das Fällen soll bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden; b) der Niederschlag muß möglichst bald nach dem Fällen filtriert werden; c) das Fällungsmittel darf nicht in sehr großem Überschuß verwendet werden.

Ein anderer Beweggrund, die vorliegende Untersuchung durchzuführen, ist die Tatsache, daß trotz der systematischen Untersuchungen von W. M. Fischer und seinen Mitarbeitern andere Forscher nicht aufhören, neue Abänderungen des Oxalatverfahrens zur Trennung von Calcium und Magnesium zu suchen und vorzuschlagen[1]).

Versuchsteil.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe habe ich folgende Untersuchungen ausgeführt:

1. Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktion $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4$.

Diese Untersuchungen sollten die Fragen beantworten, ob Calciumoxalat die Neigung besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden und ob die Empfindlichkeitswerte dieser Reaktion durch die Gegenwart von Ammoniumchlorid, Ammoniak oder Essigsäure oder durch die Temperatur, bei der die Fällung ausgeführt wird, beeinflußt werden.

Entsprechende Versuche haben gezeigt, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion nur in geringem Umfang von der Gegenwart von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Essigsäure und ebenfalls von der Temperatur beeinflußt wird, stärker aber von der Dauer der Einwirkung.

[1]) Vgl. M. Bobtelsky u. Frau Malkowa-Janowski, Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1434 (1927); vgl. diese Ztschrft. **77**, 460 (1929). — O. Røer, Tidskr. Kemi Bergvaesen **9**, 27 (1929); vgl. diese Ztschrft. **79**, 149 (1930). — O. Brunck, diese Ztschrft. **94**, 81 (1933).

Die letzte Tatsache kann in dem Sinne gedeutet werden, daß das Calciumoxalat die Eigenschaft besitzt, übersättigte Lösungen zu bilden. Es folgt aber aus den Versuchsergebnissen, daß die übersättigten Calciumoxalatlösungen viel verdünnter und unstabiler sind als diejenigen von Magnesiumoxalat. Es sei noch erwähnt, daß die Löslichkeit des Calciumoxalats bei 18° 5,6 *mg* in 1 Liter Wasser ist.

2. Konzentration der Lösung von Calciumchlorid.

Die Versuche, mit denen die Konzentration der Stammlösung von Calciumchlorid bestimmt werden sollte, mußten noch die Fragen beantworten, ob beim Fällen von Calcium als Calciumoxalat die Resultate des Verfahrens von der Fällungsdauer, von der Temperatur der Lösungen, von der Menge des gefällten Calciumoxalats abhängen und ferner davon, ob der Niederschlag von Calciumoxalat nach 1 Stde. oder nach längerer Zeit abfiltriert wird. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. I (S. 106) angegeben.

Bei der Ausführung der obigen Versuche wurden ferner sämtliche Bedingungen innegehalten, die von der bekannten Methode zur Bestimmung des Calciums als CaO verlangt werden. Alle Niederschläge wurden auf dichte Filter abfiltriert.

Es folgt aus diesen Versuchen (vgl. Tab. I, S. 106), daß ihre Resultate übereinstimmen, und zwar unabhängig davon, ob die Niederschläge nach 1 Stde. oder nach 12 Stdn. filtriert werden, ob die Fällung rasch oder langsam und bei gewöhnlicher Temperatur oder in der siedenden Lösung ausgeführt wird. Die Versuche zeigten ferner, daß die Eigenschaft des Calciumoxalats, übersättigte Lösungen zu bilden, keinen merklichen Einfluß auf die Resultate des Verfahrens ausübt, sobald das Filtrieren des Niederschlags nicht früher als 1 Stde. nach der Fällung begonnen wird.

3. Trennung des Calciums vom Magnesium nach der Oxalatmethode.

Zu diesen abschließenden Versuchen habe ich folgende Lösungen benutzt:

1. $CaCl_2$-Lösung. 25 *ccm* entsprechen 0,0990 *g* CaO.
2. $MgCl_2$-Lösung I. 10 *ccm* enthalten 0,0185 *g* Mg.
3. $MgCl_2$-Lösung II. 10 *ccm* enthalten 0,2422 *g* Mg.
4. 0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung und normale Lösungen von NH_4Cl und NH_3.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Alle Fällungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur und auf gewöhnliche Weise schnell ausgeführt. Nach der Fällung wurden die Niederschläge oft mit einem Glasstab gerührt und nach 1 Stde. abfiltriert. Das Filtrieren fand durch dichte Filter statt. Die Niederschläge wurden mit kaltem, $(NH_4)_2C_2O_4$ enthaltendem Wasser gewaschen, in der bekannten Art und Weise weiter verarbeitet und als CaO gewogen.

Tabelle I.

Nr.	$CaCl_2$-Lösung *ccm*	10%ige NH_4Cl-Lösung *ccm*	Wasser *ccm*	0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Die Fällung ist ausgeführt worden	CaO *g*
1	25,00	10	155	10	bei gewöhnlicher Temperatur, schnell. Filtriert nach 1 Stde.	0,0990
2	25,00	10	155	10	„ „ „ „ „ „ 4 Stdn.	0,0988
3	25,00	10	155	10	„ „ „ „ „ „ 12 „	0,0988
4	25,00	10	155	10	in der siedenden Lösung, schnell. Filtriert nach 1 Stde.	0,0989
5	25,00	10	155	10	„ „ „ „ „ „ „ 4 Stdn.	0,0986
6	25,00	10	155	10	„ „ „ „ „ „ „ 12 „	0,0991
7	25,00	10	155	10	bei gewöhnlicher Temperatur, langsam. Filtriert nach 1 Stde.	0,0988
8	25,00	10	155	10	„ „ „ „ „ „ 4 Stdn.	0,0989
9	25,00	10	155	10	„ „ „ „ „ „ 12 „	0,0992
10	10,00	10	170	10	bei gewöhnlicher Temperatur, schnell. Filtriert nach 1 Stde.	0,0398
11	10,00	10	170	10	„ „ „ „ „ „ 4 Stdn.	0,0396
12	10,00	10	170	10	„ „ „ „ „ „ 12 „	0,0393

In den Filtraten bestimmte ich nicht die Menge des Magnesiums, aber bei mehreren Versuchen löste ich das gewogene Calciumoxyd in verdünnter Salzsäure auf, fällte das Calcium noch einmal als Calciumoxalat und bestimmte es wieder als CaO. Außerdem führte ich die Versuche serienweise aus, wobei jede Versuchsreihe von einem Blindversuch begleitet wurde, d. h. von einem Versuch, bei dem das Fällen des Calciums als Calciumoxalat unter sonst gleichen Bedingungen wie die anderen Versuche, nur in Abwesenheit von Magnesiumchlorid ausgeführt wurde. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	$CaCl_2$-Lösung *ccm*	$MgCl_2$-Lösung *ccm*	n-NH_4Cl-Lösung *ccm* (*g*)	n-NH_3-Lösung *ccm*	Wasser *ccm*	0,6 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Gefunden CaO I. Fällung	Gefunden CaO II. Fällung
1	25,00	10 (I)	10 *ccm*	—	135	20	0,0990	0,0992
2	25,00	20 (I)	10 „	—	125	20	0,0993	
3	25,00	30 (I)	10 „	—	115	20	0,0987	
4	25,00	40 (I)	10 „	—	105	20	0,0987	
5	25,00	50 (I)	10 „	—	95	20	0,0988	0,0990
6	25,00	60 (I)	10 „	—	85	20	0,0990	
7	5,00	30 (I)	10 „	—	135	20	0,0192	
8	10,00	30 (I)	10 „	—	130	20	0,0400	
9	20,00	30 (I)	10 „	—	120	20	0,0784	
10	40,00	30 (I)	10 „	—	80	40	0,1576	0,1572
11	60,00	30 (I)	10 „	—	50	50	0,2380	0,2383
12	100,00	30 (I)	10 „	—	0	60	0,3953	0,3960
13	25,00	75 (I)	10 „	—	70	20	0,0993	
14	25,00	100 (I)	10 „	—	45	20	0,0990	
15	25,00	150 (I)	1 *g*	—	5	20	0,0993	
16	20,00	30 (I)	10 *ccm*	—	130	10	0,0795	
17	20,00	30 (I)	10 „	—	100	40	0,0705	
18	20,00	30 (I)	10 „	—	60	80	0,0793	
19	20,00	30 (I)	0 „	—	130	20	0,0794	
20	20,00	30 (I)	2 *g*	—	130	20	0,0798	
21	20,00	30 (I)	4 „	—	130	20	0,0796	
22	20,00	30 (I)	8 „	—	125	20	0,0794	
23	10,00	7 (II)	10 *ccm*	—	148	25,5	0,0398	0,0399
24	10,00	14 (II)	10 „	—	117	49,0	0,0398	0,0395
25	20,00	30 (I)	10 „	0,1	119	20	0,0794	
26	20,00	30 (I)	10 „	0,3	119	20	0,0792	
27	20,00	30 (I)	10 „	0,5	119	20	0,0796	
28	20,00	20 (II)	10 „	—	79	71	0,0806	0,0795
29	20,00	30 (II)	10 „	—	36	104	0,1070	0,0797
30	20,00	40 (II)	10 „	—	—	140		

Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen:

1. Daß die Resultate des Verfahrens befriedigen und übereinstimmend sind, wenn bei gleichen Calciumchloridmengen und bei gleichen anderen Versuchsbedingungen nur die Menge des Magnesiumchlorids variiert wird (vgl. Versuche 1—6).

2. Wenn bei konstanten Magnesiumchloridmengen die Menge des Calciumchlorids variiert wird (vgl. Nr. 7—12), so liefert das Verfahren ebenfalls befriedigende und übereinstimmende Ergebnisse.

3. Die Resultate des Verfahrens sind zuverlässig, auch wenn die Magnesiumchloridmenge in den weiten Grenzen der Versuche 13—15 und der Versuche 23 und 24, bei denen die konzentriertere Magnesiumchloridlösung verwendet worden ist, ausgeführt werden. Nur bei den Versuchen 28—30, bei denen ebenfalls die konzentriertere Lösung von Magnesiumchlorid verwendet worden ist, fängt das Verfahren an, höhere Resultate zu liefern. Dabei liegt bei dem Versuch 28 die Differenz in den Grenzen der Versuchsfehler, bei dem Versuch 29 ist der Fehler größer und bei dem Versuch 30 ist offensichtlich gleichzeitig mit Calciumoxalat auch Magnesiumoxalat ausgefallen.

4. Die Resultate der Versuche 19—22 zeigen, daß das Verfahren auch befriedigende Resultate liefert, wenn die Menge des Ammoniumchlorids in sehr breiten Grenzen variiert wird. Zu beachten ist noch dabei, daß der Niederschlag grobkörniger und bequemer für quantitative Verarbeitung ist, wenn die Fällung des Calciums als Calciumoxalat in Gegenwart von mehr Ammoniumchlorid stattfindet.

5. Es folgt aus den Resultaten der Versuche 25—27, daß die Gegenwart von Ammoniak in den verwendeten Mengen die Resultate des Verfahrens nicht beeinflußt.

6. Der Einfluß der Ammoniumoxalatmenge ist bei mehreren Versuchen untersucht worden. Es folgt aus ihren Ergebnissen, daß die Methode nicht von der Menge des Fällungsmittels in den verwendeten Mengen abhängig ist.

Aus den in Tab. II (S. 107) zusammengestellten Versuchen ist allgemein zu schließen, daß, wenn Calcium als Calciumoxalat bei gewöhnlicher Temperatur gefällt und der Niederschlag 1 Stde. nach der Fällung filtriert wird, nach der Oxalatmethode die Trennung von verschiedenen Mengen Calcium von etwa 0,45 *g* Magnesium bei einem Gesamtvolumen der Lösung von 200 *ccm* möglich ist. Das Verfahren, das mit der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen wird und das sich auf die Empfindlichkeitsangaben der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ gründet, ermöglicht also in sehr einfacher Weise die Trennung des Calciums von Magnesium. Der einzige Nachteil dieser Methode ist, daß das Calciumoxalat in sehr feinkrystallinischem Zustand ausfällt, sein Filtrieren und Auswaschen ist daher mit

Schwierigkeiten verbunden. Dieser Nachteil wird aber weitgehend vermieden, wenn die Fällung in Gegenwart von mehr Ammoniumchlorid durchgeführt wird und der Niederschlag von Calciumoxalat auf dichte Filter (Schleicher und Schüll, Blauband) abfiltriert wird.

Allgemeine Folgerungen.

Wenn zu einer Lösung, die beträchtliche Mengen $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ enthält, Ammoniumoxalat zugesetzt wird, so müßte man, ausgehend von den Angaben über die Löslichkeit von Calciumoxalat und Magnesiumoxalat, den Ablauf von folgenden zwei Fällungsvorgängen erwarten:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' \longrightarrow CaC_2O_4 \text{ und}$$
$$Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' \longrightarrow MgC_2O_4.$$

Auch nach der Theorie der fraktionierten Fällung müssen aus einer solchen Lösung fast gleichzeitig CaC_2O_4 und MgC_2O_4 gefällt werden, da das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte dieser Oxalate ist:

$$\frac{CaC_2O_4}{MgC_2O_4} = \frac{3 \,.\, 8 \,.\, 10^{-9}}{1 \,.\, 1 \,.\, 10^{-5}} = \frac{10^{-8,42}}{10^{-4,96}} = 10^{-3,46}.$$

Die Versuche zeigen aber, daß von den beiden Reaktionsprodukten das Calciumoxalat nach 1 Stde. praktisch vollständig gefällt ist, während das Magnesiumoxalat, je nach den Versuchsbedingungen, erst später oder gar nicht gefällt wird. Die Versuche haben ferner gezeigt, daß ein sehr zuverlässiges Verfahren zur Trennung des Calciums von Magnesium geschaffen werden kann, wenn die Bedingungen ausgenutzt werden, welche die Stabilität der übersättigten Magnesiumoxalatlösungen begünstigen.

Diese Möglichkeit ist seit langer Zeit für analytische Zwecke benutzt worden, aber die vorgeschlagenen Verfahren haben sich nicht als sehr zweckmäßig erwiesen, da sie nicht auf gründlicher Kenntnis der Eigenschaften des Magnesiumoxalats beruhten. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit habe ich sowohl die Eigenschaften der übersättigten Lösungen von Magnesiumoxalat, als auch die Löslichkeit des Magnesiumoxalats und die Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$ berücksichtigt. Es hat sich gezeigt, daß das auf diese Angaben begründete Verfahren die Möglichkeit liefert, sehr verschiedene Mengen von Calcium und Magnesium voneinander zu trennen.

Da das neue Verfahren hauptsächlich auf der Eigenschaft des Magnesiumoxalats, übersättigte Lösungen zu bilden, beruht, so hätte man erwarten müssen, daß die Resultate des Verfahrens unsicher sein würden, da das metastabile System von übersättigten Lösungen zu jeder Zeit auskrystallisieren und zu unerwarteten und fehlerhaften Resultaten führen kann. Die Tatsache, daß in Wirklichkeit diese Gefahr für sehr breite Versuchsbedingungen vermieden werden kann, wird vor allem durch die große Beständigkeit der übersättigten Lösungen des Magnesiumoxalats bedingt. Zu berücksichtigen ist aber, daß der besondere Einfluß des

Ammoniumoxalatüberschusses auf die Löslichkeit des Magnesiumoxalats auch in dieser Hinsicht von Bedeutung ist.

Die Versuche haben nämlich gezeigt, daß die Löslichkeit des Magnesiumoxalats und auch die Stabilität seiner übersättigten Lösungen abnimmt, wenn der Überschuß von Ammoniumoxalat nicht sehr groß ist, während ein sehr großer Überschuß von Ammoniumoxalat zur Zunahme der echten Löslichkeit des Magnesiumoxalats führt.

Die Frage, welche Ursachen die Verunreinigung von Calciumoxalat mit Magnesiumoxalat veranlassen, kann auf Grund der Versuchsergebnisse auf folgende Weise beantwortet werden. Große Mengen von Magnesiumoxalat gelangen in den Niederschlag nicht infolge von Okklusion (im Sinne von Th. W. Richards), sondern sie entstehen im Niederschlag als selbständige Phase aus der übersättigten Magnesiumoxalatlösung durch einen selbständig verlaufenden Krystallisationsvorgang. Die Adsorptionsfähigkeit des Calciumoxalats, die auf seinen Oberflächenkräften beruht, ist so gering und schwach, daß sie ganz ohne Bedeutung für die Resultate der neuen Abänderung des Oxalatverfahrens zur Trennung von Calcium und Magnesium ist.

Die Abänderung des Oxalatverfahrens zur Trennung des Calciums von Magnesium, die mit der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen wird, beruht hauptsächlich auf dem Einfluß, den die Temperatur auf die Fällungsvorgänge ausübt. Es sei zum Schluß hinzugefügt, daß der Einfluß der niedrigen Temperatur von Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[1]) auch zur Begründung eines zuverlässigen Verfahrens zur Trennung von Barium und Calcium nach dem Sulfatverfahren benutzt worden ist.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. J. Heyrovský, Polarographie. Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. VII, 514 Seiten mit 252 Abbildungen. Springer-Verlag, Wien 1941. Preis geb. RM. 37.80.

Der Verfasser, der mit seiner Schule die Polarographie entwickelt und zu einem Verfahren ausgebaut hat, das sich vielfacher praktischer Anwendbarkeit fähig gezeigt hat, gibt eine kritische Zusammenfassung der in den letzten beiden Jahrzehnten erschienenen Forschungsarbeiten

[1]) Diese Ztschrft. **98**, 12 (1934).

auf dem Gebiet der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. Berücksichtigt sind dabei alle Arbeiten bis Ende 1940.

Das Buch gliedert sich in einen theoretischen und einen praktischen Teil. Im theoretischen Teil (202 Seiten) wird einleitend das Prinzip der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode behandelt. Es folgen Kapitel über die mathematische Analyse der Stromspannungskurven, über die Hauptvorgänge an der tropfenden Quecksilberelektrode, über Wasserstoffüberspannung und katalysierte Vorgänge, über polarographische Kriterien der Reversibilität, über Maxima an den Stromspannungskurven, über Untersuchungen mit nichtwäßrigen Lösungen, über Anwendungen auf rein wissenschaftliche Probleme. Den Abschluß dieses Teils bilden Tabellen der Depolarisationspotentiale.

In dem praktischen Teil (234 Seiten) finden sich zunächst Kapitel über den Polarographen und Geräte und über die Ausführung der Messungen sowie Allgemeines über Anwendbarkeit der polarographischen Analyse. Hieran schließen sich die Kapitel über mikroanalytische Anordnung, über einzelne Analysenvorschriften, über physiologische und medizinische Eiweißuntersuchungen, über Unterscheidungen durch Unterdrücken der Kurvenmaxima, über polarometrische Titrationen. Am Schluß finden sich eine sehr sorgfältige Zusammenstellung des polarographischen Schrifttums und das unentbehrliche Sachverzeichnis.

Der theoretische Teil setzt voraus, daß der Leser die Grundzüge der Elektrochemie beherrscht, während der praktische Teil auch für einen theoretisch weniger Ausgebildeten verständlich ist. So kann sowohl der Theoretiker als auch der Praktiker sich in dem Buch Rat holen.

Für die weitere Ausbreitung der polarographischen Arbeitsmethode ist das Erscheinen dieses grundlegenden Buches von wesentlicher Bedeutung. Alle Fachgenossen, die polarographisch arbeiten oder die sich dieser neuartigen Arbeitsweise zuwenden wollen, werden das Buch immer wieder zur Hand nehmen.

G.-M. Schwab, Handbuch der Katalyse. Erster Band: Allgemeines und Gaskatalyse. VIII, 505 Seiten mit 113 Abbildungen. Preis geb. RM. 57.—. Dritter Band: Biokatalyse. VII, 622 Seiten mit 59 Abbildungen. Preis geb. RM. 63.—. Springer-Verlag, Wien 1941.

Unter Hinweis auf das an dieser Stelle[1]) anläßlich des Erscheinens des zweiten Bandes Gesagte wird nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß nunmehr auch der erste und der dritte Band des groß angelegten Handbuchs der Katalyse vorliegen. Eingeleitet wird der erste Band durch ein von A. Mittasch verfaßtes Kapitel „Über Begriff und Wesen der Katalyse". Es folgen „Allgemeine Überlegungen und Methodisches zur Katalyse" vom Herausgeber, „Kinetische Grundlagen der Katalyse" von W. Jost, „Atomphysikalische Grundlagen der Katalyse" von H. Mark und R. Simha sowie (in englischer Sprache) „Thermodynamische Behandlung der Katalyse" von M. Kilpatrick. Die weiteren Beiträge „Theorie der Reaktionsfolgen und Kettenreaktionen" von

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **121**, 353 (1941).

J. A. Christiansen, „Katalyse bei homogenen Gasreaktionen" von M. Bodenstein und W. Jost, „Homogene Ortho- und Parawasserstoffkatalyse" von Erika Cremer sowie (in englischer Sprache) „Zündungskatalyse" von R. G. W. Norrish und E. J. Buckler schließen sich an. Der letzte Beitrag des ersten Bandes „Negative Katalyse und Antiklopfmittel" stammt aus der Feder von W. Jost.

In dem der Biokatalyse gewidmeten dritten Band sind die folgenden Beiträge vereinigt: „Allgemeines über Biokatalyse" von A. Schäffner, „Hydrolysierende Fermente" von H. Kraut mit M. Rohdewald, Ä. Weischer und E. Kofrányi, sowie (in englischer Sprache) „Biologische Katalysatoren der Oxydation und Reduktion" von K. A. C. Elliott, „Virusstoffe vom Standpunkt der Katalyse und Autokatalyse" von A. Schäffner und H. J. Jakowatz und „Fermentmodelle" von G.-M. Schwab und F. Rost.

Wie diese Inhaltsangabe der beiden Bände erkennen läßt, ist es dem Verfasser gelungen, Mitarbeiter zu finden, die das von ihnen behandelte Gebiet nicht nur völlig beherrschen, sondern auch an seiner Entwicklung mitgearbeitet haben. In seiner ganzen Anlage und Gestaltung unterscheidet sich das begonnene große Werk sehr wesentlich von anderen Handbüchern. Es trägt nämlich mehr den Charakter einer Sammlung von Monographien, was bei einem Gebiet, das so in der Entwicklung begriffen ist wie die Katalyse, notwendig und wünschenswert sein kann. Das Handbuch wird für jeden Forscher, der auf dem Gebiet der Katalyse tätig ist, von dem größten Wert sein.

Wolfgang Ostwald, Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

Band VIII: M. Samec, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. Unter Mitarbeit von M. Blinc. XVI, 543 Seiten mit 127 Abbildungen. 1941. Preis geb. RM. 27.—.

Band IX: W. Philippoff, Viscosität der Kolloide. XVI, 453 Seiten mit 254 Abbildungen. 1942. Preis geb. RM. 47.—.

Als Band II des Handbuchs der Kolloidchemie in Einzeldarstellungen erschien im Jahre 1927 das Buch von M. Samec, Kolloidchemie der Stärke[1]). Nachdem in der Zwischenzeit die Forschung die Struktur der Stärke weitgehend aufgeklärt hat und die Arbeiten darüber zu einem gewissen Abschluß gekommen sind, ist das Erscheinen des Bandes VIII sehr zu begrüßen, der als Ergänzung des Bandes II anzusehen ist. Es liegt jetzt ein Werk vor, das ein abgerundetes Bild über die Stärke gibt. Das erste Kapitel behandelt die Bestandteile des Stärkekorns, das zweite den Abbau der Stärke, das dritte die Konstitution der Stärke. Den Abschluß bildet das Kapitel über das Röntgenspektrum der Stärke. Jeder Chemiker, der sich über Fragen unterrichten will, die sich auf die Kolloidchemie der Stärke beziehen, wird es begrüßen, daß das Werk jetzt abgeschlossen vorliegt.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **72**, 318 (1927).

Als Band IX des Handbuchs der Kolloidchemie in Einzeldarstellungen hat W. Philippoff eine Monographie über die Viscosität der Kolloide veröffentlicht. Nach einer Einleitung (Teil I), in der die Ziele der Viscositätsforschung dargelegt und historische Angaben gemacht werden, behandelt Teil II die Grundlagen der Viscosimetrie, Teil III die Viscosität von kolloiden Lösungen, Teil IV verwandte Gebiete. Als Anhang ist eine Tabelle der Viscosität von Wasser nach International Critical Tables Bd. V wiedergegeben. Da, abgesehen von einer möglichst vollständigen Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen, die Frage nach der besten einwandfreien Ermittelung der verschiedenen Effekte besonders eingehend behandelt wird, ist auch die Fließkunde (Rheologie), die für die Erfassung der Viscosität von besonderer Bedeutung ist, eingehend gewürdigt.

Die Viscosität der Kolloide ist mit großer Sachkenntnis und Sorgfalt bearbeitet, so daß das Buch eine Bereicherung des wissenschaftlichen Rüstzeugs des Kolloidchemikers darstellt.

H. Reihlen, Remsens Einleitung in das Studium der Chemie. Zwölfte durchgesehene und verbesserte Auflage. XVI, 330 Seiten mit 59 Abbildungen und 4 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis geb. RM. 10.—.

Der elften Auflage[1]) dieses beliebten Buches ist die zwölfte Auflage rasch gefolgt. Sie ist sehr gründlich durchgesehen und auf den neuesten Stand gebracht worden. Das fünfte Kapitel „Die Atomtheorie und der Sinn der chemischen Formeln" ist völlig neu abgefaßt. Neu hinzugekommen ist unter anderem eine kurze Erklärung des Brønstedschen Säure-Base-Begriffs, der namentlich in den nordischen Ländern eingeführt ist[2]). Auf neuere, technisch wichtige Verfahren, z. B. die Phosphatierung, wird an geeigneter Stelle hingewiesen. Auch die neue Auflage wird sich bald viele Freunde erwerben, zumal die Darlegungen dieser Einführung in die Chemie leicht verständlich sind.

H. Sirk, Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Zweite veränderte und ergänzte Auflage. XII, 270 Seiten mit 126 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1941. Preis geb. RM. 12.—.

Daß dieses Buch eine Lücke ausgefüllt hat, ergibt sich daraus, daß die erste Auflage[3]) schon nach 6 Monaten vergriffen war. Die Neuauflage ist sorgfältig durchgesehen und hat eine Reihe von Veränderungen erfahren. Der große Erfolg der ersten Auflage läßt erwarten, daß die neue Auflage neue Freunde finden wird.

Wilhelm Bahrdt, Stöchiometrische Aufgabensammlung. Vierte, verbesserte Auflage. 112 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1941. Preis geb. RM. 1.62.

Als Band 452 der bekannten Sammlung Göschen ist Bahrdts Stöchiometrische Aufgabensammlung in vierter, verbesserter Auflage

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **121**, 354 (1941). — [2]) Siehe S. Kühnel-Hagen, diese Ztschrft. **123**, 189 (1942). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **122**, 131 (1941).

erschienen. Auf frühere Auflagen ist an dieser Stelle[1]) nachdrücklich hingewiesen worden. Die bewährte Anordnung ist beibehalten worden. Die Aufgaben sind den verschiedensten Gebieten der theoretischen und praktischen Chemie entnommen. Getrennt von den Aufgaben werden im Anhang des Büchleins die Auflösungen der 457 Aufgaben mitgeteilt.

Am Schluß des Bändchens findet sich eine Atomgewichtstabelle. Für die Benutzung des Büchleins ist es ja gleichgültig, welche Atomgewichte bei den Rechnungen benutzt werden, trotzdem wäre es wünschenswert, wenn die neueste Tabelle der Atomgewichtskommission zugrunde gelegt würde, damit die überall in Deutschland eingeführten „Logarithmischen Rechentafeln" von F. W. Küster-A. Thiel[2]), die von Schülern doch meistens in der neuesten Auflage benutzt werden, Verwendung finden können. R. Fresenius.

Atomgewichte. Über die im Jahre 1941 ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen hat O. Hönigschmid[3]) allein berichtet, nachdem ein Bericht des Vorsitzenden der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie, Prof. G. P. Baxter, USA., nicht eingegangen ist.

Die Arbeiten, über die Hönigschmid berichtet, beziehen sich auf die Atomgewichte von Kohlenstoff[4]), Sauerstoff[5]), Fluor[6]), Eisen[7]), Nickel[8]), Zink[9]), Samarium[10]), Gadolinium[11]), Ytterbium[12]).

Zu einer Änderung der betreffenden Atomgewichte auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeiten liegt kein Anlaß vor. Hönigschmid faßt seinen Bericht im folgenden Satz zusammen: „Es wurde keine Änderung in den Tabellenwerten vorgenommen, da keine besonders vordringlich erscheint, wenn auch der neue Wert für Samarium 150,38 wohl zuverlässiger ist als der bisher gültige 150,43 und deshalb für genauere Messungen vorzuziehen sein wird." R. Fresenius.

Spektralanalyse. Den Eisenlichtbogen als Normalquelle für spektrochemische Analyse bespricht M. Slavin[13]). Er bringt zunächst eine Zusammenstellung der Anforderungen, die die spektrochemische Analyse an eine Lichtquelle stellen muß, und bezeichnet den Eisenlichtbogen als beste Lichtquelle, vor allem wegen der Wiederholbarkeit der Ergebnisse. Wenn die Anode die Form eines Metallkügelchens

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **49**, 439 (1910); **57**, 33 (1918). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 424 (1940). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **75**, A 25 (1942); hinsichtlich des Berichtes für das Vorjahr vgl. diese Ztschrft. **121**, 356 (1941). — [4]) B. F. Murphy und A. O. Nier, Physic. Rev. **59**, 771 (1941). — [5]) B. F. Murphy, Physic. Rev. **59**, 320 (1941). — [6]) C. A. Hutchinson und H. L. Johnston, Journ. Americ. Chem. Soc. **63**, 1580 (1941). — [7]) G. E. Valley und H. H. Anderson, Physic. Rev. **59**, 113 (1941). — [8]) H. A. Straus, Physic. Rev. **59**, 102, 430 (1941); G. E. Valley, Physic. Rev. **59**, 836 (1941). — [9]) O. Hönigschmid und M. v. Mack, Ztschrft. f. anorg. Chem. **246**, 363 (1941). — [10]) O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner, Ztschrft. f. physik. Chem. A **189**, 38 (1941). — [11]) W. Wahl, Soc. Sci. fenn. Comment. physico-math. **11**, Nr. 4, 1 (1941). — [12]) O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner, Ztsc hrft. f.anorg. Chem. **248**, 72 (1941). — [13]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 131 (1940).

hat, erhält man einen sehr ruhigen Lichtbogen, und demgemäß hat sich folgende Anordnung am besten bewährt: Die obere negative Elektrode ist ein Graphitstab von 3,18 *mm* Durchmesser, die untere positive Elektrode ein Metallkügelchen, das durch Speisen des brennenden Lichtbogens mit Eisendraht oder Eisenfeilspänen gebildet und erhalten wird. Dieses Kügelchen wird von einer seichten Aushöhlung getragen, die man mittels eines gewöhnlichen Drillbohrers in das obere Ende eines Graphitstabes von 8 *mm* Durchmesser anbringt. Das Eisen muß rein sein, damit Schwankungen der Ausstrahlung durch wechselnde Flüchtigkeitswirkungen vermieden werden. Der Eisendraht, den man zum Einstellen volumetrischer Lösungen verwendet, ist das richtige und bequeme Material. Vor dem Gebrauch muß das Kügelchen gereift werden, d. h. es muß so lange im Lichtbogen geglüht werden, bis alles Sprühen des geschmolzenen Metalls aufgehört hat. Diese heftige Wirkung ist wahrscheinlich der Oxydation von Kohle und anderen gasbildenden Verunreinigungen im Eisen zuzuschreiben, weil, wenn man einen ruhig brennenden Lichtbogen endlich erhalten hat (nach etwa 3 Min.), das Kügelchen gar nicht mehr das Aussehen von metallischem Eisen hat. Eine X-Strahlenaufnahme eines solchen Kügelchens zeigte, daß es ein Gemisch von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 war, hauptsächlich das letztere. Als elektrischer Strom kann derjenige niederer Spannung Verwendung finden, der für den üblichen Lichtbogen für spektroanalytische Zwecke benutzt wird und der durch eine veränderliche Reihe von Widerständen aus einer 220 Volt-Gleichstromleitung entnommen wird. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter ist das einzige Kontrollinstrument. Der Elektrodenabstand wird kontrolliert, indem man ein Bild des Lichtbogens auf eine benachbarte Wand wirft und dort Zeichen anbringt, die den Abstand feststellen. Ist der Widerstand einmal richtig eingestellt, so ist keine andere Kontrolle nötig, außer daß man die obere Elektrode in dem Maße abwärts führt wie sie verbraucht wird, und das geschieht sehr einfach dadurch, daß man dafür sorgt, daß die Ampèremeternadel auf einen bestimmten Punkt der Skala einspielt. — Die verschiedenen Strahlungsversuche wurden mittels photographischer Photometrie ausgeführt. Man schließt auf jeder Platte ein Stufenausschnitt-Spektrum des Eisenlichtbogens ein, mißt die Stufendichten einer gewählten Linie (Fe 3017,63) und entwirft eine Kurve der Charakteristik. Relative Intensitäten werden dann durch Interpolieren der gemessenen Dichtigkeit der unbekannten Linie in dieser Kurve bestimmt. Der Strombereich, bei dem der Lichtbogen ruhig arbeitet, ist begrenzt. Der Bogen brennt in der richtigen Einstellung sehr stetig mit kaum hörbarem, zischendem Ton und leichtem, raschem Schwanken der Ampèremeternadel um etwa 0,03 Ampère um den Mittelwert und mit nur sehr geringem Wandern des Anodenfleckens auf der Oberfläche des geschmolzenen Kügelchens. Der Kathodenfleck zeigt keine Neigung zum Wandern. Dies ist der Strombereich, bei dem man eine gleichbleibende Ausstrahlung erhält; darüber hinaus wird der Lichtbogen unregelmäßig, der zischende Ton wird lauter und der Anodenfleck beginnt zu wandern, zuweilen bis zur Graphitunterlage übergreifend.

Die Ampèremeternadel zeigt diese Unregelmäßigkeit durch rasche, weite Schwankungen an und macht es daher sehr schwer, den Strom auf einem bestimmten Wert festzuhalten. Wie man aus der Steigung der Kurve ablesen kann, verursacht ein Wechsel von 1 Ampère einen Wechsel in der Strahlung von etwa 50%. Das unvermeidbare Schwingen der Nadel um etwa 0,03 Amp. verursacht daher einen Wechsel von 1,5% um den Normalwert. Immerhin verteilt sich diese Schwankung über die Expositionszeit so, daß der auf Rechnung der Stromschwankungen kommende Fehler unter 1% bleiben wird. — Ein Versuch, den Spannungsabfall zwischen den Elektroden als Vergleichsmaßstab für die Ausstrahlung zu gebrauchen, wird aus dem Grunde abgelehnt, weil Kontaktwiderstände, besonders zwischen dem Eisenoxydkügelchen und der Graphitanode unbestimmbare Faktoren hineinbringen, so daß es schwer ist, den Strom als Kontrolle zu benutzen. — Es wird noch die Beziehung der Zeit zur Ausstrahlung erörtert: Man muß eine Zeit des Anwärmens in Rechnung stellen, wozu 1,5 Min. ausreichen; dann kann man 10 Min. lang bei Handregulierung arbeiten. Hat man längere Zeiten nötig, so hat man die Elektrodenentfernung mechanisch zu regulieren. Das Verdampfen des Eisenoxydkügelchens macht dabei keine Schwierigkeiten, weil bei 4 Amp. weniger als 2 *mg* je Minute verdampft wird und das Kügelchen 250—500 *mg* wiegt. Weiter wird der Einfluß des Elektrodenabstandes auf die Strahlung untersucht und festgestellt, daß je 1 *mm* Wechsel im Elektrodenabstand 5% Ausstrahlungswechsel verursacht, weshalb dieser Abstand sorgfältig zu überwachen ist, und zwar wie oben ausgeführt dadurch, daß man ein vergrößertes Spiegelbild an der Wand kontrolliert. Die Intensität wird ja außer durch den Elektrodenabstand dadurch beeinflußt, daß sie nicht für die Länge der Lichtbogensäule einheitlich ist. Um also wiederholbare Ergebnisse zu bekommen, hat man einen möglichst großen Bereich der Ausstrahlung, nur mit Ausschluß des Glühlichtes an den beiden Polen, zur Untersuchung zusammenzufassen. — Die Menge des Kügelchens soll zwischen 250 und 500 *mg* betragen; bei weniger geht der Lichtbogen leicht auf die Graphitunterlage über, bei mehr fließt die Kugel nicht ganz, so daß die Oberfläche nicht mehr kugelig, sondern eben erscheint. Der Verfasser hat einige, dem des Eisens ähnliche Spektren liefernde Metalle zu verwenden versucht; Kobalt und Nickel, besonders letzteres, verhielten sich sehr gut. Chrom floß nicht zur Kugel zusammen und Mangan blieb gänzlich unstetig. Versuche über die Wiederholbarkeit wurden nicht angestellt. — Anwendungen des Eisenlichtbogens: Vor allem ist die Plattenkalibrierung zusammen mit dem hier üblichen Normalverfahren der spektrochemischen Analyse sehr bequem, besonders wenn man gezwungen ist, sehr viele Aufnahmen zu machen. Eine weitere mögliche Anwendung ist bei dem Absorptionsverfahren, bei dem die zwei besonderen Aufnahmen, eine durch das Lösungsmittel, die andere durch die Lösung, an Stelle nur einer einfachen Aufnahme mit einem Spaltstrahl aufgenommen werden können. Damit würde man um den Gebrauch eines schwerfälligen Apparateteiles herumkommen. Auch die Bestimmung

der relativen Spektralempfindlichkeit von Platten, der relativen Wirksamkeit von Kondensatorsystemen und der selektiven Absorption von Gittern und Neutralfiltern kann damit ausgeführt werden.

Über die quantitative spektrochemische Analyse durch Messen der relativen Intensitäten haben E. K. Jaycox und A. E. Ruehle[1]) eine Methode ausgearbeitet. Sie kritisieren zuerst frühere Methoden und beschreiben dann ihr Verfahren, dem sie Anwendbarkeit für mannigfache Fälle mit einheitlichem Erfolg, Vielseitigkeit der Anwendung, Bequemlichkeit und Schnelligkeit mit einem Grad der Genauigkeit zuschreiben, der für die meisten Arbeiten befriedigt. Der dazu nötige Apparat besteht aus einem großen Spektrographen und dem üblichen Zubehör.

Verfahren für den Versuch: Man löst die Probe in einer Säure oder einer Säuremischung, die geeignet ist, alle bekannten Bestandteile in Lösung zu halten; ferner stellt man eine Lösung des reinen Grundmetalls B in der gleichen Konzentration wie bei dem Muster her. Dann gibt man zu einer gemessenen Menge der Lösung des Grundmetalls bekannte Mengen der Verunreinigungen m, n, o, p usw., verdünnt Anteile dieser stärksten Normallösung mit mehr Grundmetallösung, um eine stufenweise Reihe von Normallösungen herzustellen. Dann gibt man gemessene (0,1 *ccm*) Mengen jeder dieser Normallösungen und Muster auf die Graphitelektroden, die man vorher auf 100° C vorgeheizt hatte. Man setzt dann das Heizen auf einem Aluminiumblock bis zur völligen Trockne fort. Nun erzeugt man mit einem passenden Strom [Gleich- oder Wechselstrom nach A. E. Ruehle und E. K. Jaycox[2])] den Lichtbogen, während die untere Elektrode 600 Umdr./Min. macht. Man stellt dann das Bild der Lichtquelle mit dem Kollimator oder darüber hinaus (das Licht annähernd parallel) ein und, nachdem man jede Normallösung und die Probelösung mit dem Lichtbogen behandelt und ihre Spektra auf einer passenden Platte aufgenommen hat, nimmt man noch ein zusätzliches Spektrum der stärksten Normallösung durch einen Stufensektor auf, wobei man eine etwas längere Expositionsdauer anwendet. An den entwickelten und getrockneten Platten mißt man die Dichtigkeiten passender Linien von B, m, n, o, usw. und von jeder Stufe derselben Linie von B im Stufenspektrogramm. Dann zeichnet man die Dichtigkeit jeder Stufe gegen Stufennummern auf [der Logarithmus der relativen Exposur zur Basis ist gleich dem Verhältnis der Linsenöffnung (Apertur)]. Aus dieser Kurve und den gemessenen Dichtigkeiten der gewählten Linienpaare in den Normallösungen entwirft man eine Arbeitskurve der log-Konzentration. Benutzt man die gleichen Kurven und die gemessenen Dichtigkeiten entsprechender Linienpaare an den Mustern, so liest man die Konzentrationen von m, n, o usw. ab. Im allgemeinen werden die Kalibrierungskurven von Platte zu Platte schwanken, aber die Arbeitskurven werden die gleichen bleiben oder schlimmsten Falles leicht verschoben, aber parallel sein. — Der Arbeit sind Schaulinienbilder der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 195 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 260 (1940); vgl. den folgenden Bericht.

Kalibrierungskurve und einer typischen Kalibrierungs- und Arbeitskurve für Zinn in Blei beigegeben und Tabellen über letztere Kurve und über zahlreiche Anwendungen der Methode, die im Original einzusehen sind.

Über die quantitative spektrochemische Analyse verdünnter Lösungen haben A. E. Ruehle und E. K. Jaycox[1]) gearbeitet. Nach einer Kritik früherer Arbeiten stellen sie fest, daß die höhere Empfindlichkeit eines 2000 Volt-Wechselstromlichtbogens nicht eine allgemeine Eigenschaft ist, sondern nur in gewissen Fällen sichtbar wird. Immerhin hat der Wechselstromlichtbogen einen gleichermaßen wichtigen Vorzug, insofern als er viel wiederholbarer ist als der Gleichstromlichtbogen; er vereinigt etwas von der Genauigkeit des Kondensatorfunkens mit der Empfindlichkeit des Gleichstromlichtbogens und ist deshalb besonders geeignet zur Analyse verdünnter Lösungen. Als Apparate benötigt man eine spektrographische Ausrüstung, einen Densitometer von 5,5 Kilowatt, einen hochwirkenden Umformer und einen Spannungsregulator. Der Hochspannungswechselstromlichtbogen ist ein bedeutend gefährlicherer Apparat als irgendeiner der Gleichstromlichtbögen oder der Kondensatorfunken; infolgedessen müssen besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, um ihn für den gewöhnlichen Gebrauch sicher zu machen. Beide Transformatoren sind mit einer geerdeten breiten Metallschutzvorrichtung neben dem Arbeitstisch eingeschlossen, und ähnlich eingeschlossen sind der Lichtbogen und die Funkenstrecke. Der Zugang zum Auswechseln der Elektroden erfolgt durch eine Tür, die automatisch den Hauptwechselstrom ausschaltet, solange die Tür offen steht. Der Gleichstrom kann bei offener Tür benutzt werden. Die Stromführung und ihre Verbindungen, wie sie die Verfasser mit dem Gleichstromlichtbogen und auch den Funkenstromkreisen im Laboratorium benutzen, sind aus einer im Original enthaltenen Schemaskizze ersichtlich. Alle sekundären Stromkontrollen in den Wechselstromleitungen sind ausgeschlossen. Der Funke wird durch den Widerstand in Serien mit dem Primärstrom kontrolliert. Der Elektrodenabstand kann während der Arbeit mit Hilfe einer isolierten biegsamen Spindel von unten her eingestellt werden, indem man die Größe des Abstandes (die Lücke) mittels einer optischen Vorrichtung mißt. Ein Fernschreiber mißt die Zeit, die für die Aufnahme des Gleichstromlichtbogens bestimmt ist, indem sich sein Zeiger nur dreht, so lange der Lichtbogenstrom fließt.

Verfahren: Man überzieht vorher die obere (2,4 *mm* Durchmesser) und die untere (3,2 *mm* Durchmesser) Graphitelektrode mit einem wasserdichten Material (am zweckmäßigsten mit Kollodium) und heizt sie auf etwa 100° C an, ehe man aliquote Teile der Lösungen auf den abgeflachten Spitzen der Graphitelektroden eintrocknen läßt; damit verhütet man, daß sich die Lösungen in die Elektroden einsaugen. Man macht dann Aufnahmen von 120 Sek., während welcher Zeit die untere Elektrode sich mit 600 Umdr./Min. umdrehen muß, um die mittlere Einstellung der Lichtbogensäule stetig zu machen. Die Intensitäten mißt man mit

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 260 (1940); vgl. auch den vorhergehenden Bericht.

einem Projektionsdensitometer. In der Praxis wird der größte Ausschlag des Galvanometers als Normalwert eingesetzt, indem man den Bereich der beleuchteten Photozellenoberfläche einstellt, während völlige Dunkelheit der Nullstellung des Zeigers entspricht, so daß die Galvanometerablesung proportional der Lichtübertragung ist.

Zur Lösungsmethode für die spektrographische Analyse benutzen R. J. Keirs und D. T. Englis[1]) eine Tropfelektrode, mit der man mit einem kalten, hochgespannten Funken arbeitet und die Lösung durch eine hohle obere Elektrode zuführt. Die untere Elektrode ist ein gewöhnlicher Kohlenstab für spektroskopische Arbeiten mit flacher Oberfläche für den Funken. Die obere Kohle hat die Form, wie sie bei B in Abb. 5 zu erkennen ist; sie ist aus einem Stück eines spektroskopischen Kohlenstabes von 6,35 *mm* Durchmesser und 31,8 *mm* Länge angefertigt. Das eine Ende ist bis auf eine Tiefe von 25,4 *mm* mit einer Bohrung von 2,78 *mm* Durchmesser versehen. Durchmesser und Tiefe sind so zu wählen, daß das ausgezogene Ende der Glascapillare A hineinpaßt. Der letzte Teil von 6,4 *mm* Länge der Elektrode erhält eine engere Bohrung von 1,98 *mm* Durchmesser. Diese engere Bohrung ist notwendig, um ein stetiges Fließen der Lösung in den Funken zu bewirken und zu verhüten, daß dicke Tropfen auf den Funken herunterlaufen und die Erregungsbedingungen verändern. Die Vorrichtung zum Einführen der Lösung, die „Tropfelektrode" besteht aus einem Glasrohr von 6,35 *mm* Durchmesser, 17,8 *cm* Länge und ist mit einem Glashahn am einen Ende versehen, wie in A zu sehen ist. Die capillare Spitze ist dann in der Flamme soweit eingezogen, daß die Spitze nur noch etwa 0,9 *ccm*/Min. durchfließen läßt, wenn der Hahn ganz offen steht. (Diese Beschreibungen gelten nur für den Fall, daß das Rohr bis zu einem Punkt unter dem Hahnniveau gefüllt wird, d. h. beim Gebrauch wird das Glasrohr niemals so weit gefüllt, daß noch Flüssigkeit im Hahn eingeschlossen ist. Ein Füllen des Rohres über den Hahn muß vermieden werden, da sonst die Schnelligkeit des Ausfließens nicht leicht verdoppelt werden kann). Sind zur Erregung größere Lösungsmengen erforderlich, so muß man das Rohr länger oder weiter nehmen. Da zuweilen ätzende Flüssigkeiten zu untersuchen sind, so hat man die Elektrodenhalter usw. gegen das Sprühen zu schützen, das der Funke während der Erregung verursacht; man kann eine sehr zweckmäßige und billige Schutzvorrichtung aus einem Stück Löschpapier herstellen.

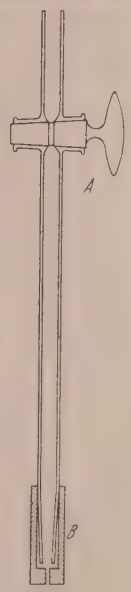


Abb. 5.

Verfahren: Hat man den Spektrographen eingestellt und die Plattenhalter geladen, so setzt man die Kohleelektroden in die Elektrodenhalter ein mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln bezüglich der Höhe der Elek-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 275 (1940).

troden und der Funkenabstandslücken. Die gebohrte Kohle dient als obere Elektrode, die mit der flachen Oberfläche als Bodenelektrode. Die Tropfelektrode wird dann fest in die obere Elektrode eingesetzt (eine andere Unterstützung zum Halten wird nicht verwendet), das Löschpapier als Schutzschild wird um die Elektroden angebracht, der Hahn geöffnet und der Funke sofort eingeschaltet. Die Beobachtung der Zeit wird vom Augenblick der Erregung des Funkens an aufgeschrieben. Nach einer Abfunkzeit von 15 Sek. öffnet man den Verschluß des Spektrographen und setzt die Belichtung 60 Sek. lang fort (der Funke wird während der ganzen Zeit nicht unterbrochen). Der Verschluß wird nun geschlossen, der Funke unterbrochen und der Hahn geschlossen. Man nimmt dann die Tropfelektrode ab, läßt sie ablaufen, reinigt und spült sie mit der als nächster zu untersuchenden Lösung aus und fällt sie schließlich damit. Man setzt dann neue oder wieder gereinigte Elektroden in die Halter ein und wiederholt das Verfahren, bis man alle gewünschten Lösungen geprüft hat. Um das Ablaufen beim Reinigen und Wiederfüllen der Röhre zu erleichtern, setzt man das Capillarrohr mittels eines einfach durchbohrten Gummistopfens in eine Saugflasche ein. Die Tropfelektrode ist leicht zu reinigen und zu füllen, wenn man ein kurzes Stück Gummischlauch an das obere Ende der Röhre anschließt und mit einer Vakuumleitung verbindet. Man saugt dann die zu untersuchende Lösung in die Röhre bis zu einer Marke unter dem Hahn auf, nimmt die Vakuumleitung ab, schließt den Hahn, nimmt die Röhre aus der Vorratslösung heraus und wischt sie trocken ab. Die Schnelligkeit des Fließens aus der Tropfelektrode wird durch die Größe der Capillaröffnung bestimmt. Diese Anordnung gestattet der Lösung, ununterbrochen und sogar in den Funken zu fließen, so daß dort beständig eine neue Oberfläche gebildet und die überschüssige Lösung von den Elektroden durch die Kraft des Funkens weggetrieben wird. Zur Erregung muß man den hochgespannten (kalten) Funken benutzen, da der Gleichstrombogen eine zu hohe Temperatur entwickelt, die dann die Abgabe der Lösung durch die Capillaröffnung beeinflußt und gelegentlich hinreichen kann, das Glas zu schmelzen. K. Fresenius.

Neue Anwendungen des Silberreduktors bringen N. Birnbaum und S. M. Edmonds[1]). Uranbestimmung: Uran wird im Silberreduktor quantitativ zur 4wertigen Form reduziert; die reduzierte Lösung kann dann mit CerIV-sulfat unter Benutzung des o-Phenanthrolin-Eisenkomplexes als Indikator titriert werden. — *Reagenzien:* Eine annähernd 0,1 m-CerIV-lösung, hergestellt durch Lösen von CerIV-ammoniumsulfat in m-Schwefelsäure. Man stellt die Lösung gegen Natriumoxalat (Normallösung des Bureau of Standards) nach der Methode von G. H. Walden jun., L. P. Hammett und R. P. Chapman[2]) ein.

Eine annähernd 0,02 m-Kaliumpermanganatlösung wird gegen Natriumoxalat und auch gegen die CerIV-sulfatlösung eingestellt.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 155 (1940). Siehe auch S. M. Edmonds und N. Birnbaum, vgl. diese Ztschrft. **122**, 215 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 204 (1934).

Verfahren: Der Silberreduktor ist ähnlich dem von G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. M. Edmonds[1]) beschriebenen. Man verdünnt 50 *ccm* einer Lösung, die 0,1—0,4 *g* Uran enthält, so daß sie in bezug auf die Salzsäure 4 normal wird, und erhitzt auf 60—90° C. Wenn viel weniger als 0,1 *g* Uran vorhanden ist, muß man die Titration mit 0,02 m-CerIV-sulfatlösung ausführen. Titrationen mit so verdünnten CerIV-sulfatlösungen fallen aber unbefriedigend aus, denn der Endpunkt ist schwierig zu erkennen und die Richtigstellung durch einen Blindversuch schwankend und unscharf. Bei Verwendung von Uranmengen über 50 *mg* und Verwendung von 0,1 m-CerIV-sulfatlösung zur Titration ist der Endpunkt scharf und die Ergebnisse sind genau. Die Lösung läßt man dann den mit heißer 4 m-Salzsäure vorgeheizten Silberreduktor mit einer Geschwindigkeit von 20 *ccm* je Minute durchstreichen; die reduzierte Lösung fängt man in einem 400 *ccm*-Becherglas auf und wäscht die Reduktorkolonne mit 150 *ccm* heißer 4 m-Salzsäure aus. H. H. Willard und Philena Young[2]) haben gezeigt, daß das 4wertige Uran mit CerIV-sulfat unter Verwendung von o-Phenanthrolineisenkomplex als Indikator titriert werden kann, vorausgesetzt, daß die Titration bei 50° C ausgeführt wird. Die Verfasser fanden, daß Titrationen in heißer Lösung mit diesem Indikator unbefriedigend verlaufen. Der Indikator zersetzt sich rasch bei 50° C, so daß die Rosafarbe wahrnehmbar verblaßt, lange ehe der Endpunkt erreicht ist. Bei manchen Titrationen, bei denen der annähernde Titer nicht bekannt war und das CerIV-sulfat langsam zugegeben werden mußte, verblaßte die Färbung gänzlich und man mußte gegen Ende der Titration mehr Indikator zusetzen. Die Titration bei Zimmertemperatur ist unbefriedigend, anscheinend wegen der Langsamkeit der Reaktion zwischen CerIV-Ion und 4wertigem Uran. Die Verfasser fanden hingegen, daß in Gegenwart einer kleinen Menge Phosphorsäure die Reaktion rasch verläuft und der Endpunkt scharf ist. Deshalb wird die Lösung nach dem Durchgang durch den Reduktor gekühlt, mit 3 *ccm* 85%iger Phosphorsäure und 1 Tropfen der 0,025 m-o-Phenanthrolineisenkomplex-Indikatorlösung versetzt und die Lösung mit 0,1 m-CerIV-sulfatlösung titriert. Wenn die Lösung abkühlt, bildet sich gewöhnlich ein Silberchlorid-Niederschlag, aber dieser stört keinesfalls den Endpunkt. Am Schluß bleicht ein Bruchteil eines Tropfens des Oxydationsmittels aufs schärfste die Rosafärbung der Lösung. Blindversuche wurden mit allen benutzten Materialien ausgeführt. Vergleiche dieser Uranbestimmung mit anderen Methoden, und zwar zur Bestimmung von Uran nach der gravimetrischen und nach der Jones-Reduktor-Permanganatmethode zeigten vorzügliche Übereinstimmung. Die Gegenwart größerer Mengen von Essigsäure hat keine Einwirkung auf die Uranbestimmung mit dem Silberreduktor, dagegen stören kleinere Mengen Salpetersäure sichtlich.

Kupferbestimmung. Die Verfasser fanden, daß man in einer 2 m-Salzsäurelösung bei Zimmertemperatur das Kupfer quantitativ im

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 350 (1934); vgl. diese Ztschrft. **122**, 215 (1941). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933).

Silberreduktor in den Oxydulzustand überführen kann. Man fängt die das reduzierte Kupfer enthaltende Lösung in Eisenalaunlösung auf und titriert das Eisen mit CerIV-sulfat unter Anwendung des o-Phenanthrolineisenkomplexindikators. — *Reagenzien:* Eine 0,5 m-Eisenalaunlösung, die man durch Lösen des Salzes in 0,5 m-Schwefelsäure erhält. Eine 0,1 m-CerIV-sulfatlösung, die wie oben beschrieben hergestellt wird.

Verfahren: 50 *ccm* einer Lösung, die 0,1—0,4 *g* Kupfer in einer in bezug auf Salzsäure 2 m-Lösung enthalten, läßt man mit einer Geschwindigkeit von 25 *ccm* je Minute durch den Silberreduktor gehen; man sammelt die reduzierte Lösung unter Umrühren in 20 *ccm* einer 0,1 m-Eisenalaunlösung, wäscht die Reduktorkolonne mit 150 *ccm* 2 m-Salzsäure nach, gibt 1 Tropfen des o-Phenanthrolineisenkomplexindikators zu und titriert die Lösung mit CerIV-sulfat. Der Endpunkt ist äußerst scharf. Die Genauigkeit der Methode zeigt eine im Original einzusehende Tabelle, in der die Abweichungen im Mittel weniger als $1^0/_{00}$ betragen. Gegenwart von Salpetersäure stört nicht. Zink, Zinn, ArsenV, Wismut, Cadmium stören die Kupferbestimmung nicht; Eisen, Molybdän, Uran und Vanadium sind jedoch fernzuhalten bzw. zu entfernen.

K. Fresenius.

Über Bindung der Adsorptionskraft von kolloidalem EisenIII-oxyd durch Farbstoffadsorption berichten F. H. Dotterweich und W. J. Huff[1]). „Vorschrift zur Normalprüfung auf Bindung der Adsorptionskraft von kolloidalen EisenIII-oxyden durch Malachitgrün." In einen weithalsigen Kolben von 200 *ccm* Fassungsraum, der mit einem Gummistopfen versehen ist, bringt man 50 *ccm* Pufferlösung (1 Teil n-Oxalsäure zu 4 Teilen n-Kaliumoxalatlösung) und setzt 1 *g* der zu untersuchenden Probe (Handels-Eisenoxyde, Bohrschlamm aus Bohrlöchern, die auf Petroleum niedergebracht werden usw.) zu. Man schüttelt die Lösung sogleich von Hand, um Klumpenbildung zu vermeiden und setzt dann das Schütteln in einer Schüttelmaschine (eigener Konstruktion) 1 Stde. lang fort, um etwa anwesendes Calcium zu fällen, gibt dann 125 *ccm* Normalfarbstofflösung (6 *g* Malachitgrün auf 1 *l* destillierten Wassers) zu und schüttelt abermals 1 Stde. Man läßt dann über Nacht absitzen und nimmt am anderen Tag eine passende Menge der überstehenden Flüssigkeit mit einer 10 *ccm*-Pipette heraus, deren Ende man etwa bis zu $^1/_4$ der Tiefe der Flüssigkeit einführt. Das Muster bringt man in ein Reagensglas und verkorkt dieses, bis man die Adsorption durch Farbvergleichung bestimmt. Man hat gefunden, daß 1 *ccm* der zu 200 *ccm* verdünnten Normallösung den besten Farbenvergleich gab, wenn man einen Strahl von weißem Licht durch genau 10 *ccm* dieser Lösung in eine von zwei kalibrierten Neßlerröhren hindurchgehen läßt. Genau 1 *ccm* des Musters aus dem Probekolben gibt man in einen 100 *ccm*-Meßkolben und verdünnt, bis die Färbung vollkommen mit der Normalfarbe der verdünnten Vergleichslösung übereinstimmt.

K. Fresenius.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 277 (1940).

Die Umrechnung des spezifischen Gewichtes bei 25°/25° C auf Dichte bei einer beliebigen Temperatur zwischen 0° und 40° C erörtert R. R. Dreisbach[1]). Der Verfasser hat die nebenstehende Tabelle aufgestellt, mit deren Hilfe man die Dichte einerFlüssigkeit bei einer beliebigen Temperatur zwischen 0 und 40° C ermitteln kann, wenn das spezifische Gewicht bei 25°/25° und der kubische Ausdehnungskoeffizient β bekannt sind. Flüssigkeiten ändern mit wechselnder Temperatur ihr Volumen, und dieser Wechsel wird durch den Ausdehnungskoeffizienten β dargestellt. Alle Flüssigkeiten zeigen diese Volumänderung mit dem Temperaturwechsel, aber die Größe dieser Änderung schwankt in weiten Grenzen bei den verschiedenen Flüssigkeiten und in gewissem Umfang für die gleiche Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Beziehung zwischen diesem Koeffizienten, der Temperatur und dem Volumen wird mathematisch durch die Gleichung

$$\beta = \frac{V_1 - V_0}{\text{Volt}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ausgedrückt, wobei V_1 = Volumen bei t^0 C, V_0 = Volumen bei 0° C und t = Temperatur in Grad C ist. Dann ist:

$$V_1 = V_0 (1 + \beta t) \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Faktoren in der Tabelle wurden ermittelt wie folgt:

Wenn S = Spezifisches Gewicht bei 25°/25°, $d_{25}{}^{H}$ = Dichte des Wassers bei 25° C (= 0,99705) und d_{25} = Dichte der Flüssigkeit bei 25° oder das Gewicht von 1 *ccm* bei 25° ist, so ist

$$d_{25} = S \,.\, d_{25}{}^{H} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ein Kubikzentimeter der Flüssigkeit bei 25° C wird $[1 - \beta (25 - t)]$ *ccm* bei t^0 C einnehmen und die Dichte d t bei t^0 C würde dann sein:

$$d\,t = \frac{S\, d_{25}{}^{H}}{[1 - \beta (25 - t)]} \quad . \quad (4)$$

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 160 (1940).

Faktoren $F\beta t$: Dichte t^0 C = Spez. Gew. 25°/25° C × $F\beta t$.

t^0 C	β=1,3×10^{-3}	1,2×10^{-3}	1,1×10^{-3}	1,0×10^{-3}	0,9×10^{-3}	0,8×10^{-3}	0,7×10^{-3}	0,6×10^{-3}	0,5×10^{-3}	0,4×10^{-3}
40	0,9780	0,9794	0,9809	0,98234	0,9838	0,9851	0,98672	0,9882	0,9897	0,9911
35	0,9843	0,9853	0,9863	0,9872	0,9882	0,98918	0,99015	0,9911	0,9921	0,9931
30	0,99065	0,9911	0,9916	0,9921	0,99262	0,9931	0,9936	0,9941	0,9944	0,9951
25	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705	0,99705
20	1,0036	1,0031	1,0026	1,0021	1,0016	1,0011	1,0006	1,0001	0,99958	0,99908
15	1,0102	1,0092	1 0082	1,0072	1,0060	1,0051	1,0041	1,0031	1,0021	1,0011
10	1,0169	1,0154	1,0138	1,0123	1,0107	1,0092	1,0077	1,0061	1,0046	1,0031
5	1,0237	1,0216	1,0195	1,0174	1,0153	1,0133	1,0113	1,0092	1,0072	1 0051
0	1,0306	1,0279	1,0253	1,0227	1,0200	1,0174	1,0148	1,0122	1,0097	1,0071

Dann gilt für den Faktor ($F\beta t$), mit dem man den Wert S multiplizieren muß, um ihn zu d t zurückzuführen, die Formel:

$$F\beta t = \frac{dt}{S} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

oder, gemäß Formel (4), die Gleichung

$$F\beta t = \frac{d_{25}H}{[1 - \beta\,(25 - t)]}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

er entspricht dem in der Tabelle angegebenen Wert für verschiedene Temperaturen und Ausdehnungskoeffizienten. Die Gleichung (5) gibt dann die Beziehung für Dichtebestimmung bei der Temperatur t^0 C gemäß den Tabellen, indem man für d t einsetzt

$$dt = S F\beta t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Die Tabelle (S. 123) enthält die Werte von $F\beta t$ für Temperaturen von 0^0 C bis 40^0 C und für Werte von β, die von $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ bis zu $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ reichen. Wenn die Dichte bei irgendeiner anderen Temperatur angegeben ist, so kann die Tabelle immer noch benutzt werden: Die Auflösung der Gleichung (6) ergibt:

$$S = \frac{dt}{F\beta t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Ist das spezifische Gewicht bei irgendeiner anderen Temperatur als $25^0/25^0$ C angegeben, so kann auf die Dichte bei dieser Temperatur umgerechnet werden, indem man mit der Dichte des Wassers bei dieser Temperatur multipliziert und das Ergebnis in Gl. (8) einsetzt, um S zu finden (Spez. Gew. bei $25^0/25^0$ C). Die Faktoren $F\beta t$ in der Tabelle können dann unmittelbar benutzt werden. — Man kann ferner auf Koordinatenpapier eine graphische Darstellung vornehmen und auf diese Weise das Berechnen von Zwischenwerten erleichtern.

K. Fresenius.

Über eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der Wärme-Relais berichten H. W. Waddle und W. Saeman[1]). Nähere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

Über die Erfassungsgrenze von einfachen bestätigenden Reaktionen haben A. A. Benedetti-Pichler und J. R. Rachele[2]) eine Arbeit veröffentlicht. Sie beschränken sich absichtlich auf die „Reagenszylindermethode", auf das Zugeben einer Reagenslösung zu einer Probelösung, und führen aus, daß man mit den von ihnen verwendeten optischen und mechanischen Mitteln unter günstigen Bedingungen die Erfassungsgrenzen auf die Größenordnung 10^{-20} ausdehnen kann. Sie untersuchen die Fällung von Barium mit Sulfat sowie die Berlinerblau-Reaktion des EisenIII-Ions mit Hilfe von Mikromanipulationen an Tropfen von 10^{-9} bis 10^{-11} *ccm*. Die Tropfen werden auf einen Paraffinölfilm aufgetragen und mit dem Mikroskop bei 400facher Vergrößerung beobachtet. Es wurde ein Zeiss-Epikondensor verwendet und bei Dunkelfeldbeleuchtung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 225 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 233 (1940).

gearbeitet. Nach diesem Verfahren konnte Barium in einem 10^{-9} *ccm* großen Tropfen einer 0,001%iger Lösung noch nachgewiesen werden. Die Berlinerblau-Reaktion gelang noch mit $4 \cdot 10^{-13}$ *g* EisenIII in einem $4 \cdot 10^{-11}$ *ccm* großen Tropfen. K. Fresenius.

Die Verwendung von Trockeneis als Vorbeugungsmittel gegen atmosphärische Oxydation behandeln G. E. Ferguson und L. Scheflan[1]). Die Titration von Zinn in Handelslegierungen von Zinn und Blei mit Normaljodlösung gelingt nur, wenn das Zinn vollständig als ZinnII-Ion in salzsaurer Lösung vorhanden ist. Die Verfasser benutzen festes Kohlendioxyd als Schutzmittel gegen die Oxydation des ZinnII-Ions als Zusatz vor der Titration: Nachdem sie ein Muster von Feilspänen einer solchen Legierung vorbereitet und in Salzsäure in üblicher Weise gelöst haben und alles Zinn von der 4wertigen gänzlich zur 2wertigen Form reduziert ist, bringen sie unmittelbar ein Stückchen festes Kohlendioxyd in die Lösung und stellen den Kolben in ein Kühlbad von Eis und Wasser, geben dann noch mehrere Stückchen Trockeneis zu und bringen dadurch eine heftige Entwicklung von Kohlendioxydgasblasen im Erlenmeyerkolben hervor, bis die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Titration bereit ist. Unmittelbar vor der Titration waschen sie die Wandungen des Erlenmeyerkolbens mit destilliertem Wasser ab, dem ein kleines Stückchen Trockeneis zugesetzt ist, geben 5 *ccm* Stärkelösung als Indikator zu und titrieren die Lösung mit 0,1 n-Jodlösung. — Diese Benutzung des Kohlendioxyds verhindert die Bildung von ZinnIV-Ion mit dem Sauerstoff der Luft, macht den Gebrauch von Natriumhydrogencarbonatlösung als Waschwasser überflüssig und beseitigt die Notwendigkeit, einen Apparat zusammenzustellen, der Kohlendioxyd oder ein anderes inertes Gas während der Abkühlung durch die Lösung leitet. K. Fresenius.

Zur Beseitigung der Phosphate aus Wasserstoffsuperoxydlösungen geben S. R. Dickman und R. H. Bray[2]) ein Verfahren an. Man gibt zu 100 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd in einem Becherglas 10 *ccm* 2%ige EisenIII-chloridlösung, rührt die Lösung um und setzt noch etwa 5 *g* Calciumcarbonat zu, rührt abermals etwas um und filtliert sofort unter Absaugen durch einen vorher bereitgehaltenen Büchnertrichter. Das Filtrat muß klar und fast farblos sein. Zu dem gereinigten Peroxyd gibt man noch 0,5 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und bewahrt es in einer schwarzen Flasche auf. Man bereitet jedesmal einen Vorrat für 1 Woche. Mit Hilfe einer noch unveröffentlichten colorimetrischen Methode kann man in 5 *ccm* des Peroxyds 0,00002% (0,2 p. p m.) Phosphor nachweisen. Das Peroxyd verliert durch diese Behandlung nur sehr wenig von seiner Wirksamkeit. Das Verfahren eignet sich zur Phosphatabtrennung aus 100 Volumprozent H_2O_2 enthaltenden Peroxydlösungen. K. Fresenius.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 276 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 279 (1940).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

Literatur. Wilhelm Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse). 3. Auflage. XVI, 419 Seiten mit 38 Abbildungen. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1942. Preis geb. RM. 8.—.

Die erste Auflage dieses Lehrbuchs ist im Sommer 1939 erschienen[1]), die zweite unveränderte Auflage 10 Monate später. Die jetzt vorliegende dritte Auflage weist eine Reihe von Verbesserungen auf, die auf Anregungen von Fachgenossen zurückzuführen sind. Wesentliche Änderungen sind nicht vorgenommen worden, es genügt daher der Hinweis, daß das so rasch beliebt gewordene Buch im Buchhandel wieder zu haben ist.

O. Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 184 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1942. Preis brosch. RM. 6.90.

Die Tatsache, daß wieder nach 3 Jahren eine Neuauflage von Niezoldis Untersuchungsmethoden erschienen ist[2]), läßt erkennen, daß dieses kleine Methodenbuch in den Laboratorien der Stahl- und Eisenindustrie viel benutzt wird. Der Verfasser hat auch diesmal wieder eine Reihe bemerkenswerter Methoden neu aufgenommen, so die Bestimmung des Schwefels nach A. Gotta[3]), des Kupfers mit dem Colorimeter von B. Lange, des Chroms, Molybdäns und Vanadins unter Benutzung des Triodometers, ferner die Eisenbestimmung mit Cerisulfat von Fr. Richter[4]) und andere mehr. R. Fresenius.

Schweres Wasser. Zur Bestimmung des D_2O-Gehaltes speziell kleiner Wassermengen, wie sie z. B. bei Halbmikroverbrennungen D-haltiger organischer Substanzen oder bei Austausch-Untersuchungen anfallen, haben H. Fromherz, R. Sonderhoff und H. Thomas[5]) ein von E. Hofer[6]) angegebenes Dichte-Meßverfahren in der Richtung vervollkommnet, daß die Bestimmung nunmehr mit nur 1 (statt 10) *ccm* Flüssigkeit ausgeführt werden kann. Ermittelt wird die Dichtedifferenz gegenüber reinem Wasser; die Messung selbst beruht auf dem Schwimmkörperprinzip, d. h. der Einstellung solcher Bedingungen, daß ein in den Flüssigkeiten (Probe und Vergleichswasser) befindlicher Schwimmer gerade weder sinkt noch steigt. Die Einstellung des Schwebepunktes wird sowohl durch Variieren der Temperatur der Flüssigkeit (Grobeinstellung) als auch des auf ihr lastenden Druckes (Feinregulierung) bewirkt. Die Methode stellt also ein Kombinationsverfahren dar, das nach Ansicht der Verfasser gegenüber den nur auf Druck- oder nur auf Temperaturveränderung beruhenden Verfahren[7]) mehrere ausgesprochene

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 67 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 199 (1936); **117**, 68 (1939). — [3]) Diese Ztschrft. **112**, 7 (1938). — [4]) Diese Ztschrft. **119**, 109, 335 (1940). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 1219 (1937). — [6]) Ztschrft. f. physik. Chem. B **27**, 467 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 358 (1935). Vgl. hierzu auch R. Fresenius und W. Dick, Balneologe **4**, 468 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 221 (1939). — [7]) G. N. Lewis und R. T. Mc Donald, Journ. chim. Physics **1**, 341 (1933); vgl. diese Ztschrft. **105**, 427 (1936); P. Goldfinger und L. Scheepers, Compt. rend. **198**, 1916

Vorteile bietet. *Apparative Anordnung.* Schwimmer und Meßgefäß, deren Form aus Abb. 6 hervorgeht, sind aus Quarz angefertigt, wobei die Abmessungen des ersteren auf 0.1, die des letzteren auf 2.5 *ccm* gehalten sind. Am Boden des Meßgefäßes befindet sich eine gleichfalls aus Quarz gefertigte Führungsöse für den Schwimmer. Dieser ist so bemessen, daß er in Leitfähigkeitswasser von etwa 25° in der Schwebe bleibt. Das Meßgefäß ist über einen Schliff mit einem zweiten Gefäß verbunden, in dem das zu analysierende Wasser, z. B. bei Verbrennungen, aufgefangen und notfalls mit Leitfähigkeitswasser verdünnt[1]) werden kann. Die Überführung der Wasserprobe in das Meßgefäß erfolgt durch Destillation aus dem Wasserbad bei gleichzeitiger Eiskühlung des Meßröhrchens.

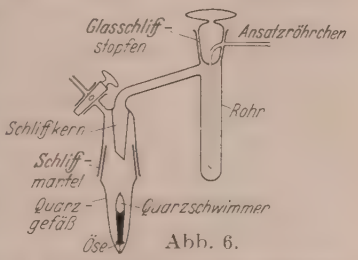


Abb. 6.

Ausführung der Bestimmung. Zur vorbereitenden Reinigung, die zu Beginn einer jeden Messung zu erfolgen hat, wird die Apparatur sorgfältig mit Alkohol von Fett befreit, in destilliertem Wasser 1 Stde. auf 90° erwärmt und dann im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Der besonders empfindliche Schwimmer wird zunächst ½ Stde. in reinem Alkohol belassen, mit destilliertem Wasser abgespült, 2 Stdn. in ein Gläschen mit destilliertem Wasser gestellt und zur Trocknung in ein sauberes Gläschen unter Verschluß mit Filtrierpapier gebracht. Zu seinem Transport bedient man sich ausschließlich einer geeigneten Platinöse; vor allem hat zur Konstanthaltung von Volumen und Gewicht jede Behandlung mit scharfen Mitteln (Dichromatschwefelsäure u. a.) unbedingt zu unterbleiben. Zur eigentlichen Bestimmung wird das Quarzgefäß in der aus Abb. 7 ersichtlichen Weise im Präzisionsthermo-

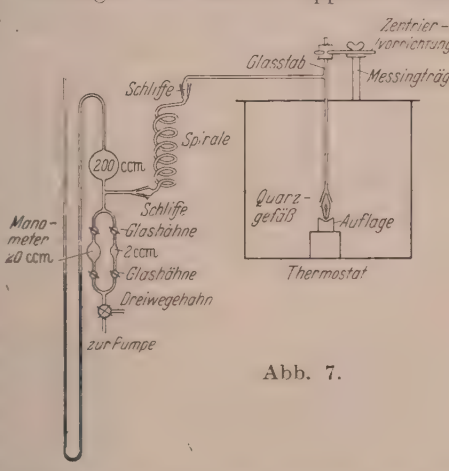


Abb. 7.

(1934); vgl. diese Ztschrft. **105**, 427 (1936); H. Erlenmeyer und H. Gärtner, Helv. Chimica Acta **19**, 129 (1936); E. S. Gilfillan, Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 406 (1934).

[1]) Die erfaßbare D_2O-Konzentration ist durch den Meßbereich des zur Verwendung gelangenden Beckmann-Thermometers (siehe S. 128) auf etwa 22 *mg ccm* Wasser begrenzt. Je 10—20 *mg* Verbrennungswasser sind deshalb mit genau 1 *ccm* Leitfähigkeitswasser zu verdünnen, das mittels einer geeichten Pipette durch das rechte Ansatzröhrchen (siehe Abb. 6) zugegeben wird.

staten (Konstanz $^1/_{1000}{}^0$) an eine Evakuierungsschaltung angeschlossen, mittels deren sich ein definierter Druck auf etwa 3—5 *mm* genau einstellen läßt. Zunächst wird die Temperatur des Thermostaten auf einige hundertstel Grad unterhalb des Schwebepunktes gebracht. Sie wird an einem amtlich geeichten Beckmann-Thermometer abgelesen, dessen Absolutwerte durch Vergleich mit einem amtlich geeichten Thermometer bestimmt sind. Zur genauen Einstellung wird sodann der auf der Probe lastende Luftdruck allmählich vermindert, wobei sich die Verfasser zur Beobachtung der Schwimmerbewegungen eines Fernrohres mit Meßokular bedienen. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beläuft sich nach einiger Übung auf nicht mehr als ½ Stde. Bei der Auswertung werden die ermittelten Druckdifferenzen als Temperaturgrade in Rechnung gesetzt. Der Umrechnungsfaktor ergibt sich aus einer für jeden Schwimmer auszuführenden Eichmessung bei zwei um einige hundertstel Grad verschiedenen, genau bestimmten Temperaturen. (Anhaltsweise sei vermerkt, daß die Verfasser ein monatelang konstant bleibendes Verhältnis von rund 0,6 *cm* Hg/0,001° ermittelten.)

Berechnung: Die Schwebetemperatur des Standard-Leitfähigkeitswassers sei mit t_{H_2O}, die der Analysenprobe mit t bezeichnet, worin bereits die gemessene Druckdifferenz, als Temperaturunterschied ausgedrückt, enthalten sei. Dem Wert t_{H_2O} entspreche (Landolt-Börnstein, Hauptwerk, S. 74) die Dichte $d_4^{t_{H_2O}}$, dem Wert t die Dichte d_4^t. Aus beiden Dichten ist die Dichtedifferenz $d_4^t - d_4^{t_{H_2O}}$ zu bilden, welch letztere noch um die spezifische Ausdehnung des Quarzglases ($1{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot dt$) zu verkleinern ist. Man gewinnt so die Dichtedifferenz bei t°, bezogen auf Wasser von 4° ($= \Delta s_{[t]}$). Zu der nun erforderlichen Umrechnung auf Δs (= Dichtedifferenz bei 25°, bezogen auf Wasser von 25°) bedient man sich der Formel $\Delta s = \Delta s_{(t)} \frac{0{,}1072}{d_4^t(D_2O) - d_4^t(H_2O)}$[1]). $d_4^t(D_2O)$ ist gleichfalls dem Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., S. 53, zu entnehmen. Aus Δs folgt[1]) auf Grund einer von D. B. Luten jun.[2]) angegebenen, für die vorliegenden Zwecke vereinfachten Formel N_1 (= Molenbruch für D_2O) $= \Delta s/0{,}1062$. N_2 (= Molenbruch für H_2O) $= 1 - N_1$, infolgedessen $g\ D_2O/g$ Wasser $= \frac{N_1 \cdot 20\,026\ [= \text{Mol. Gew. } D_2O]}{N_1 \cdot 20{,}026 + N_2 \cdot 18\,016\ [= \text{Mol. Gew. } H_2O}$.

Die Reproduzierbarkeit der Schwebetemperatur beläuft sich bei unmittelbar eingefüllten Proben des gleichen Wassers auf 0,001°, unter Einschaltung einer Reinigungsdestillation auf 0,003°. Die Genauigkeit beträgt je nach Anzahl der Messungen 0,002—0,005°, entsprechend 0,006—0,014 *mg* D_2O/ccm; sie sollte demnach die Bestimmung einer D_2O-Menge von 10 *mg*/*ccm* auf 1—2 Zehntel-% erlauben. Zwei ausführlich durchgerechnete Beleganalysen (99,5%iges schweres Wasser und Bernstein-D_2-Säure) lassen die Brauchbarkeit des Verfahrens erkennen.

R. Klockmann.

[1]) Begründung siehe Originalarbeit. — [2]) Physic. Rev. **45**, 161 (1934).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie. Dritte verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 537 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis geb. RM. 15.—.

Bei der Besprechung der ersten beiden Auflagen sind an dieser Stelle[1]) die großen Vorzüge dieses Buches hervorgehoben worden, von dem nach kaum mehr als Jahresfrist jetzt schon die dritte Auflage vorliegt. In dieser konnten die Fortschritte weitgehend berücksichtigt werden, die namentlich die aliphatische Chemie der neueren Entwicklung der technischen Katalyse verdankt. Bei den China-Alkaloiden ist ein Abschnitt über synthetische Malariamittel eingefügt worden, um ihrer Bedeutung gerecht zu werden. Die neue Auflage wird dem beliebten Lehrbuch sicher viele neue Freunde gewinnen.

H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. 2. Auflage. VIII, 243 Seiten mit 26 Abbildungen. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1941. Preis geb. RM. 11.60.

Der ersten Auflage dieses für Kolloidchemiker so wichtigen Buches, die an dieser Stelle[2]) eingehende Würdigung gefunden hat, ist die zweite Auflage sehr rasch gefolgt. Diese ist in einzelnen Teilen umgearbeitet und erweitert worden. Hinzugekommen sind Kapitel über Viscositätsmessungen, (Viscosität von Sphärokolloiden und Linearkolloiden), über Quellung und über die Einteilung der Linearkolloide in Hemikolloide, Mesokolloide und Eukolloide, die an geeigneter Stelle eingefügt sind. Die überaus günstige Aufnahme, die das Buch bei seinem ersten Erscheinen gefunden hat, wird sicherlich auch der neuen Auflage beschieden sein. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Bestimmung von gesättigten, aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen der Cyclohexanreihe besprechen E. Berl und W. Koerber[3]). Die Methode beruht auf der Nitrierung dieser Mischung von Kohlenwasserstoffen mit einer besonderen Säuremischung, die nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe angreift; diese verwandelt sie in Mononitroderivate, die in dem Säuregemisch löslich sind. Unter den Bedingungen dieser Nitrierung werden die gesättigten aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen. Entzieht man der Mischung den Wasserstoff, indem man sie bei erhöhter Temperatur über einen wasserstoffentziehenden Platinkatalysator leitet, so verwandelt man die hydroaromatischen in aromatische Kohlenwasserstoffe und eine darauffolgende Nitrierung liefert Mononitroprodukte, die

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 443 (1938/39); **121**, 371 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 428 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 175 (1940).

aus den ursprünglich vorhandenen und den neuerlich gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffen stammen. Die Menge von unangegriffenem Material nach der zweiten Nitrierung entspricht den anwesenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen in dem ursprünglichen Gemisch. Die Methode kann befriedigend mit ziemlich kleinen Mengen und in kurzer Zeit ausgeführt werden. — *Verfahren:* Die Nitrierung führt man mit einem dem von W. Hess[1]) und von Berl-Lunge[2]) beschriebenen ähnlichen Apparat aus, indem man den Apparat nach W. Hess in einen Semimikroapparat umwandelt (Abb. 8). Die Flasche a hat 50 *ccm* Inhalt, der Hals ist 26 *cm* lang, enthält 5 *ccm* und kann auf 0,01 *ccm* abgelesen werden. 2,5—5 *ccm* der zu untersuchenden Mischung bringt man mittels des Hahntrichters b in das Kölbchen ein und kühlt mit Eiswasser, gibt langsam 15 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) und 10 *ccm* der unten zu beschreibenden Mischsäure A so zu, daß je Sekunde etwa 2 Tropfen zugegeben werden, wobei man im Kühlwasser schüttelt, und nimmt nach beendeter Nitrierung den Teil b heraus. Nun füllt man das Kölbchen mit konz. Schwefelsäure, so daß das unangegriffene Material in dem graduierten Teil des Flaschenhalses aufsteigt, und verschließt dann das Kölbchen mittels des eingeschliffenen Glasstopfens. Nach einigen Stunden liest man das Volumen des unangegriffenen Materials ab. Entgegen der zu konzentrierten Säuremischung nach W. Hess (64% Schwefelsäure, 23% Salpetersäure und 13% Wasser) verwenden die Verfasser eine Mischung von 55% Schwefelsäure, 25% Salpetersäure und 20% Wasser, vermeiden so die Bildung von Dinitroprodukten und erhalten sehr befriedigende Ergebnisse. Eine Korrektur wegen der Löslichkeit unangegriffener Kohlenwasserstoffe in der verwendeten Säure ist nicht nötig. — Diese Nitriermethode kann nicht in Gegenwart von ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen benutzt werden. Behandelt man 5 *ccm* Octan in der beschriebenen Weise, so wird nach Zusatz von konz. Schwefelsäure die Farbe der Lösung gelborange; Zusatz der Säuremischung bewirkt Violettfärbung. Beim Erwärmen verwandelt sich die Mischung in eine schwarze, sehr zähe, teerartige Substanz. Die Entziehung von Wasserstoff geschieht bei 320° C über einem Platinkatalysator in einem von R. Raab entworfenen Apparat (Abb. 9, S. 131), der zur Aufnahme des Platinkatalysators ein Rohr von 14 *cm* Länge und 1,25 *cm* Durchmesser hat.

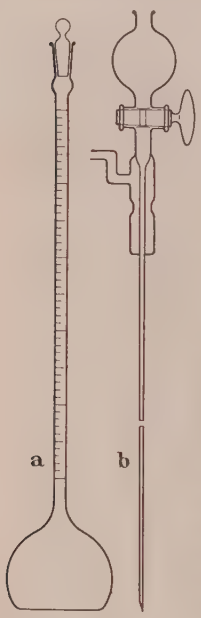


Abb. 8.

Zur Herstellung des Platinkatalysators übergießt man etwa 50 *ccm* füllende Stückchen eines porösen Porzellantellers (mittlerer Durch-

[1]) Angew. Chem. **33**, 147, 176 (1920). — [2]) Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, S. 119 und IV, S. 738 (1932).

messer der Stückchen 0,5 *cm*) in einem Becherglas mit 60 *ccm* einer 10%igen Platinchloridlösung und dampft unter beständigem Umrühren zur Trockne ein, bringt die gelbgefärbten Stücke in ein senkrechtes Glasrohr B und hält sie dort in ihrer Lage durch einen Pfropf von Glaswolle. Man erhitzt dann auf 320° C und zersetzt so die Platinverbindung, schickt dann von A aus so lange Luft durch das Rohr, bis keine Salzsäure mehr gebildet wird, kühlt den Apparat darauf ab, schickt von A aus Wasserstoff hindurch und heizt wieder auf 320° C. Diese Behandlung mit Wasserstoff bei 320° C soll 24 Stdn. lang fortgesetzt werden. Man gibt zur Wasserstoffentziehung die zu untersuchenden Kohlenwasserstoffgemische (5 bis 10 *ccm*) durch einen Tropftrichter, der bei A angeschlossen wird, auf den Katalysator im Tempo von etwa 4 Tropfen je Minute, schließt den Absperrhahn an A, wenn alles eingelaufen ist, und evakuiert durch C den Apparat. Die Wasserstoffentziehung der Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe wird vollständig gemacht, wenn das gleiche Muster dreimal über den Katalysator mit der gleichen Geschwindigkeit bei 320° C gegangen ist. Soll ein neuer Versuch gemacht werden, so ist der Apparat abzukühlen, der Katalysator mit Aceton und Wasser zu waschen, im Vakuum bei erhöhter Temperatur zu trocknen, abzukühlen und wieder bei 320° C mit Wasserstoff zu beladen. Die Verfasser bringen Tabellen, eine über die Wirkungen der Nitrierung, ausgeführt an Ein-, Zwei- und Drei-Komponentensystemen nach ihrer Methode und einen Versuch mit dürftigem Ergebnis nach der mit dem Säuregemisch B nach W. Hess ausgeführten Methode. Eine andere Tabelle, die ausschließlich Versuche mit dem Nitriergemisch B enthält, zeigt, daß verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 8 Kohlenstoffatomen nicht durch Wasserstoffentziehung bei 320° zersetzt werden. Es ist wahrscheinlich, daß aliphatische Kohlenwasserstoffe mit viel längeren, nicht verzweigten Kohlenstoffketten bei 320° C etwas Wasserstoff abspalten und infolge der Wasserstoffentziehung Doppelbindungen entstehen. Die Versuche dieser Tabelle zeigen befriedigende Ergebnisse mit Mischungen von aliphatischen, aromatischen und Naphthenkohlenwasserstoffen (Methylcyclohexanen). Diese Methode kann deshalb mit gutem Erfolg für die Bestimmung von gesättigten,

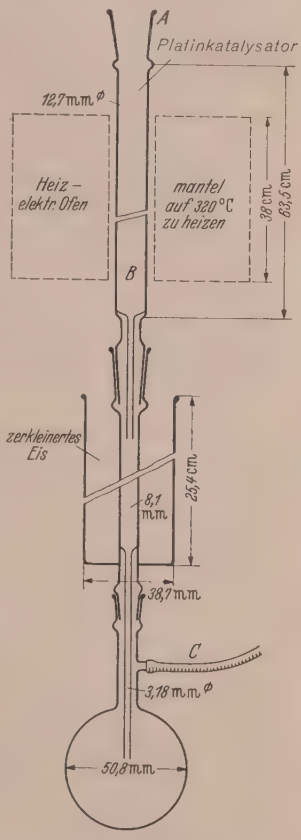


Abb. 9.

aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen der Cyclohexanreihe in Gemischen Verwendung finden, die man bei gewissen Hydrierprozessen, insbesondere von natürlichen bituminösen Kohlen und künstlichen Carbohydratkohlen und Ligninkohlen erhält.

K. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. H. Holthöfer, Ergänzungsheft nach dem Stand vom 10. 3. 1942 zu Holthöfer und Juckenack, Lebensmittelgesetz. 2. Auflage, Band II. 115 Seiten. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1942. Preis brosch. RM. 3.20.

Für alle deutschen Lebensmittelchemiker ist es wichtig, zu wissen, daß ein Ergänzungsheft zu dem im vorigen Jahr erschienenen Kommentar zum Lebensmittelgesetz[1]) erschienen ist, der dieses unentbehrliche Werk auf den Stand vom 10. März 1942 bringt. Das Ergänzungsheft setzt voraus, daß seine Benutzer den Band II des Kommentars besitzen. R. Fresenius.

Untersuchung von Kartoffeln, Gerste und Malz. S. Osstanin[2]) hat die Methoden zur Bestimmung des Stärkegehaltes von Kartoffeln einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Gleichwertig sind die biologische und die diastatische Methode, die letztere ist jedoch einfacher. Die polarimetrische Methode liefert von der biologischen Methode abweichende Werte.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasseraufnahme von Quellstärke beschreibt W. Kröner[3]). Man mißt das Volumen vor und nach der Quellung in überschüssigem Wasser. Dabei ergibt sich, daß einzelne Stärken bis zum 8fachen ihres Eigengewichtes, andere kaum das Eigengewicht zu binden vermögen.

Eine schnelle Methode zur Bestimmung der Keimfähigkeit von Gersten beschreiben C. Enders und F. Schneebauer[4]). Die Gerste wird in eine Suspension von m-Dinitrobenzol getaucht. Der keimfähige Wurzelkeim reduziert diese Verbindung zu Nitrophenolhydroxylamin, das mit verdünntem Ammoniak eine Rotfärbung liefert (purpurrot). Die Färbung wird im Schnitt durch die Radicula bestimmt. Nicht keimfähige Körner färben sich nicht.

H. Kipphan[5]) bestimmt die Keimfähigkeit der Gerste mit Natriumhydrogenselenit. Dreimal 100 Gerstenkörner werden quer

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **122**, 302 (1941). — [2]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, 33 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2086 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Spiritusind. **61**, 335 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2095 (1939). — [4]) Wochenschrift f. Brauerei **54**, 236, 353 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2607 (1937) und **109**, I, 756 (1938). — [5]) Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **78**, 995 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I 1879 (1939).

halbiert. 100 der den Keim enthaltenden Hälften werden in einem Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* einer 3%igen Natriumhydrogenselenitlösung ($NaHSeO_3$) versetzt und 12—14 Stdn. im Thermostaten bei 47° aufbewahrt. Danach schneidet man die halben Körner der Furche entlang auf und beobachtet die Färbung. Der lebende Anteil des Keimes reduziert das Selenit und färbt sich dabei intensiv rot. Dabei ist zu beachten, daß auch diejenigen Körner keimfähig sind, deren Blattanlage gefärbt und deren Wurzel ungefärbt ist. Die mittlere Abweichung beträgt ± 0,3—0.4%. Auch schon im Zustand der Keimruhe kann die zu erwartende Keimfähigkeit vorher bestimmt werden.

A. Janke und F. Herzog[1]) bestimmen in Abänderung früherer Methoden den Gerstenextrakt mit Superclastase und Diastase puriss. Merck, die sich als die besten Verflüssigungs- und Verzuckerungsmittel erwiesen haben. Der Maischprozeß wird in einer 33,3%igen Magnesiumchloridlösung (Siedepunkt 106°) durchgeführt. Hierbei wird nur ein Sechstel der Zeit benötigt wie bei den bisher üblichen Verfahren.

A. Janke, L. Jirak und W. Strunz[2]) haben die Bestimmung des Gerstenextraktes mit Bakterienamylasen im Kochmaischbad auf die Verwendung von „Biolase hochkonz." und Pankreatin Kalle ausgedehnt. Es wurden gute Ergebnisse erzielt.

C. Enders, F. Schneebauer, L. Aurednik und A. Pfahler[3]) haben zur Beurteilung der Malzlösung vergleichende Untersuchungen der Methoden zur Bestimmung des Auflösungsgrades von Malz herangezogen. Die Verfasser kommen zu dem Ergebnis, daß die Durchforschung des Gebietes einstweilen noch eine subjektive Angelegenheit ist.

Auch K. Schreder, R. Brunner und R. Hampe[4]) haben sich mit der Bestimmung des Malzauflösungsgrades (nach der Ausbutedifferenzmethode) befaßt. Die Grobschrot-Feinmehl-Methode liefert brauchbare Werte erst mit mindestens vier Feinmehl- und sechs Grobschrotmaischen.

C. Enders und B. D. Hartong[5]) besprechen die grundsätzlichen Ursachen der Unsicherheit bei der Bestimmung des Lösungsgrades des Malzes. Die Verfasser zeigen, daß man mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu einer „Brauchbarkeitszahl" gelangen kann.

H. Thunaeus[6]) berichtet über die Bestimmung der endgültigen Keimfähigkeit nicht keimreifer Braugerste mittels Wasserstoffsuperoxyds. Die Methode beruht darauf, daß eine etwa 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung die latente Keimfähigkeit nicht nachgereifter Gerste weckt.

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei **54**, 233 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2607 (1937). — [2]) Wochenschrift f. Brauerei **56**, 89 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4127 (1939). — [3]) Wochenschrift f. Brauerei **55**, 73 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4390 (1938). — [4]) Wochenschrift f. Brauerei **55**, 114 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4546 (1938). — [5]) Wochenschrift f. Brauerei **18**, 137 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1504 (1938). — [6]) Wochenschrift f. Brauerei **55**, 129 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1504 (1938).

Über die Analysierung von Malzextrakt durch selektive Fermentation berichtet R. Gardner[1]). Der Verfasser hat die Methode von Th. Mc Lachlan[2]) etwas abgeändert. 120—150 *g* Malzextrakt werden mit 800 *ccm* fast siedendem Wasser verrührt, mindestens 10 Min. lang aufgekocht, abgekühlt und auf 1 *l* aufgefüllt. Je 100 *ccm* der filtrierten 15° warmen Lösung werden in drei sterile 300 *ccm*-Rundkolben gebracht; dann verschließt man die Kolben mit Watte, kocht einige Minuten lang auf und kühlt ab. Zwei Kolben werden mit Hefe beimpft, einer bleibt unbeimpft. 9 Tage bebrütet man bei 20—21°. Zur Impfung empfiehlt der Verfasser eine Hefe, die Dextrose und Lävulose, nicht dagegen Maltose fermentiert.

Die Lösungen werden nach der Bebrütung filtriert; im Filtrat werden folgende Werte bestimmt: Die Dichte (die Trockensubstanz wird daraus errechnet), der reduzierende Zucker, die optische Drehung, der Gesamtzucker (bestimmt als Dextrose nach der Säurehydrolyse). Der Verfasser fand ferner, daß diastatische Malzextrakte kein Maltodextrin enthalten. Die vorhandenen, etwa 10—15% der Trockensubstanz ausmachenden, nicht fermentierbaren Kohlenhydrate bestehen nach Ansicht der Verfasser in der Hauptsache aus Hexosanen, die sich beim Eindampfen bilden.

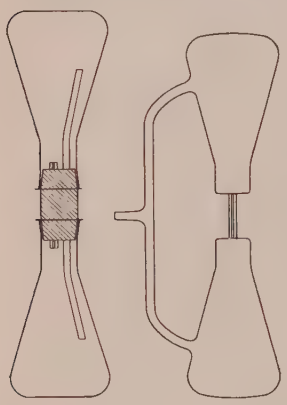


Abb. 10.
Viscosimeter. Links mit Gummistopfen, rechts ganz aus Glas.

C. Enders, G. Nowak und A. Pfahler[3]) bestimmen die Malzlösung durch Sedimentation. Es wurden zunächst versuchsweise bei einigen Malzen die Sedimentationskurven von je 0,1 *g* Feingrießen in einem Aceton-Wassergemisch (1:1) im Lange-Colorimeter mit Hilfe photoelektrischer Trübungsmessung ermittelt. Das bestgelöste Malz zeigte nach 2 Min. Sedimentationszeit die schwächste, das am schlechtesten gelöste Malz die stärkste Sedimentation. Nach 5 Min. verwischen sich die Unterschiede.

J. R. Koch, O. Nelson und L. Ehrnst[4]) empfehlen ein Viscosimeter zur Bestimmung der proteolytischen Kraft des Malzes. Das Viscosimeter besteht aus zwei mit den Hälsen einander zugekehrten Erlenmeyerkolben, deren Hälse durch ein Capillarrohr verbunden sind. Außerdem sind beide Kolben durch ein Luftausgleichsrohr verbunden. Verwendet man zwei einfache Erlenmeyerkolben, so werden diese aus je einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch ein Paar der korrespondierenden Bohrungen geht eine Capillare, durch das andere Paar ein Luftausgleichsrohr (s. Abb. 10).

---

[1]) Analyst **64**, 103 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 146 (1930). — [3]) Chem. Ztg. **63**, 24 (1939). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 35 (1939).

Die Verfasser mischen zunächst eine Malzinfusion mit einer 10%igen Gelatinelösung und bestimmen sofort in dem Apparat die Viscosität bei 40°. Man erhält so einen Nullwert. Nunmehr bestimmt man die Viscosität der Infusions-Gelatinemischung nach 15 Min. langem Stehen bei 40° gleichfalls bei 40°. Man schließt dann noch weitere Messungen nach je 15 Min. an. R. Strohecker.

Untersuchung von Senf. Mit der Bestimmung der ätherischen Öle von weißem und schwarzem Senf haben sich R. C. Terry und J. W. Corran[1]) befaßt. Die Verfasser empfehlen folgende Methode: 4 *g* Senf werden in einem 100 *ccm*-Becherglas mit 70 *ccm* kaltem Wasser klumpenfrei verrührt. Nach 1½ Stdn. filtriert man in einen 100 *ccm*-Kolben und wäscht auf etwa 90 *ccm* nach. Man setzt dann 1 *ccm* Ammoniak (33%ig) und 0,2 *g* Magnesiumcarbonat zu. Nach dem Mischen füllt man zur Marke auf und mischt wieder. Nach ½—1stündigem Stehen wird der gebildete Niederschlag durch ein trockenes Filter filtriert. In 25 *ccm* des Filtrats bestimmt man die Sulfate, indem man mit 1 *ccm* 2 n-Salzsäure ansäuert und unter ständigem Rühren langsam 20 *ccm* Benzidinlösung (4 *g* Benzidin + 200 *ccm* Wasser + 50 *ccm* 2 n-Salzsäure; die Lösung muß filtriert werden) zusetzt. Nach 2 Min. werden 40 *ccm* Aceton zugefügt, die Mischung wird 30 Min. lang sich selbst überlassen. Der Niederschlag wird dann auf einen mit Asbest beschickten Glasfiltertiegel filtriert und mit 25 *ccm* Aceton gewaschen. Man spült dann Niederschlag samt Asbest mit 50 *ccm* Wasser in einen Kolben, fügt 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zu, erhitzt zum Sieden und titriert in der Hitze den Laugeüberschuß mittels 0,1 n-Schwefelsäure gegen Methylrot zurück. Nebenher läuft ein blinder Versuch, bei dem man 4 *g* Senf zunächst mit 10 *ccm* Quecksilberchloridlösung (gesättigte Lösung) glatt verrührt und dann erst mit 60 *ccm* Wasser weiter verrührt. Man verfährt weiterhin wie oben im Hauptversuch. Die Differenz im Laugeverbrauch zwischen Haupt- und Blindversuch entspricht dem bei der Reaktion gebildeten SO_4-Gehalt. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht bei 4 *g* Senfeinwage 4,8 *mg* SO_4 oder 0,495% Allylsenföl in schwarzem und 0,825% Sinalbinöl in weißem Senf.

Über die Bestimmung der Reisstärke in Tafelsenf berichten Ch. Valencien und J. Terrier[2]). Die Verfasser empfehlen eine Methode, nach der aus dem entfetteten Senfrückstand das Amylo-Dextrin (d'amidon-dextrine) durch konz. Chlorcalciumlösung herausgelöst wird. Man fällt dann wieder mit Alkohol, führt das Amylo-Dextrin in Glucose über und bestimmt die Glucose jodometrisch. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 8,1 *mg* Amylo-Dextrin. R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee und Tee. Über eine einfache Coffeinreaktion in Kaffee- und Teeaufgüssen berichtet H. Valentin[3]). Hierzu versetzt man 2 *ccm* Kaffee- oder Teeaufguß mit 2 *ccm* Wasser und mit 2 *ccm* eines Reagenses, das aus gleichen Teilen verdünnter

[1]) Analyst **64**, 164 (1939). — [2]) Mitt. Lebensmitteluners. u. Hyg. **29**, 268 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **77**, 248 (1939).

Schwefelsäure (1 + 5) und 0,1 n-Jodlösung besteht. Bei Gegenwart von Coffein soll eine Rotbraunfärbung auftreten. In Gegenwart von Malzkaffee verschiebt die Farbe der Jodstärke die Coffeinfärbung von Rotbraun nach schmutzig Blaugrün. Die von Coffein herrührende Rotbraunfärbung ist auf die Bildung des Coffeintetrajodids zurückzuführen.

Eine ausführliche Analyse des Brasil-Kaffees teilen K. H. Slotta und Kl. Neisser[1]) mit. Nachstehend die Daten:

Wasser	12 %	Kaffeesäure	0,7%
Fett	10 %	weitere wasserlösl. Stoffe	6,0%
Asche löslich	3,2%	alkohollösliche Stoffe	2,5%
Asche unlöslich	0,1%	Rohfaser	—
Coffein	1,0%	Pentosan	—
Triponellin	1,0%	Hemicellulosen	20,2%
Reduz. Zucker	1,0%	Cellulose	11,2%
Saccharose	6,4%	Protein	12,9%
Dextrin	—	Lignin	4,2%
Chlorogensäure	5,7%		
Summe der ermittelten Bestandteile			98,1%

Im Kaffeeöl wurden folgende Daten festgestellt:

Unverseifbares	12,1%	(Mittel aus 8 Bestimmungen)
Glyceringehalt	9,6%	
Verseifungszahl	166	(Mittel aus 7 Bestimmungen)
Jodzahl	89,8%	(Mittel aus 7 Bestimmungen)
Rhodanzahl	77,2%	(Mittel aus 3 Bestimmungen).

Weiterhin haben die Verfasser eine Reihe von Kaffeegetränken näher untersucht. Der Coffeingehalt der Getränke, die 87—283 *g* Bohnen auf 1 *l* enthielten, schwankte zwischen 0,070 und 0,195%.

R. Strohecker.

Mit der Bestimmung der Wichte und der Dichte von Flüssigkeiten im Hinblick auf die lebensmittelchemische Praxis hat sich K. Braunsdorf[2]) befaßt. Unter Hinweis auf das Tabellenwerk von A. Thiel, R. Strohecker und H. Patzsch[3]) zeigt der Verfasser an einigen Beispielen die Art der Berechnung. Die Arbeit wird zweckmäßig unter Hinzuziehung der von der Dichte handelnden Ausführungen des erwähnten Taschenbuchs von Thiel-Strohecker-Patzsch im Original verfolgt.

R. Strohecker.

Einen Apparat zur selbsttätigen Reinigung von Laboratoriumsgeräten besonders von Fettrückständen, den Dr. K. Keßler, Halle, konstruiert hat, beschreibt P. Herrmann[4]). Der Apparat besteht aus einem Glaskolben, in dem Tetrachlorkohlenstoff oder ähnliche Lösungsmittel zum Sieden erhitzt werden. Die emporsteigenden Dämpfe werden in einem Rückflußkühler verdichtet und das Kondensat wird in einem Soxhletgefäß gesammelt. Von Zeit zu Zeit wird daraus die Flüssigkeit in ein

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **72**, 126 (1939). — [2]) Mitt. d. Ver. deutscher Lebensmittelchemiker 1939, S. 4. — [3]) Taschenbuch für die Lebensmittelchemie (1938); vgl. diese Ztschrft. **113**, 298 (1938). — [4]) Chem. Ztg. **63**, 24 (1939).

Sammelgefäß gehebert. Sobald diese Flasche gefüllt ist, hebert die Waschflüssigkeit in ein Verteilungsrohr, das sechs Mundstücke aufweist, auf welche die zu reinigenden Gefäße aufgesetzt werden. Die Waschflüssigkeit spült die Gefäße sauber und läuft dann durch ein Sammelrohr in den Glaskolben, der die siedende Waschflüssigkeit enthält, zurück. Die Vorrichtung ist in der Originalmitteilung abgebildet. R. Strohecker.

Zur Konservierung von Gurkenlake zwecks späterer chemischer Analyse verwendet M. K. Veldbuis[1]) Chloroform, das die niedrigsten Bakteriengehalte ergab. p_H-Wert und Säuregrad waren noch nach 5 Monaten unverändert. Bei der Zuckerbestimmung störte Chloroform. Dagegen wirkten Toluol, Natriumorthophenyl-phenolat, Natrium-2, 4, 5-trichlorphenolat, Natrium-2-Chlor-6-phenylphenolat und Natrium-2, 4, 5, 6-tetrachlorphenolat bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers nicht störend. Thymol hatte eine unzureichende bakterizide Wirkung. R. Strohecker.

Mit der Bestimmung der Rohfaser nach K. Scharrer[2]) hat sich H. Thaler[3]) befaßt. Er stellte fest, daß nach dieser Methode Cellulose zu einem ansehnlichen Teil gelöst wird, während dagegen Pentosan und Lignin bzw. Cutin in der Rohfaser verbleiben. Trotzdem hält der Verfasser das Verfahren wegen seiner leichten Durchführbarkeit für praktisch geeignet. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. W. Bulian und E. Fahrenhorst, Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen. V, 108 Seiten mit 225 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1942. Preis brosch. RM. 12.60.

Diese vor kurzem erschienene Monographie ist als achter Band der von W. Köster herausgegebenen Sammlung „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen" erschienen. Die Verfasser haben aus einer sehr großen Zahl von Schliffbildern, die sie in dem Metall-Laboratorium der Wintershall A.-G. aufgenommen haben, 225 mikroskopische Schliffbilder ausgewählt und erläutert und versucht, eine Reihe von Problemen auf mikroskopischem Wege zu lösen. Sie zeigen, welche Aufschlüsse die mikroskopische Untersuchung zu geben vermag und wie weit man aus dem Gefügebild auf die Art der Legierung, ihre Vorbehandlung, auf Fehler im Aufbau und in der Zusammensetzung schließen darf.

Auf eine kurze, aber klare Einleitung folgt ein Abschnitt über Schleif- und Ätztechnik, dem je ein Abschnitt über Krystallarten, über Reinmagnesium und aluminiumfreie Legierungen, über Legierungen von

[1]) Fruit Prod. Journ. Americ. Vinegar Ind. **18**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1091 (1939). — [2]) K. Scharrer und K. Kürschner, vgl. diese Ztschrft. **105**, 142 (1936). — [3]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 350 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 553 (1939).

Magnesium mit Aluminium und Zink folgen. Den Schluß bildet ein kurzes Kapitel über Makroätzung und Bruchgefüge.

Das Buch ist sicherlich für alle diejenigen Fachgenossen von besonderem Wert, die sich mit der metallographischen Untersuchung des Magnesiums und seiner Legierungen beschäftigen.

Herbert Köhle, ABC des Chemielaborwerkers. VII, 264 Seiten mit 91 Abbildungen. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1942. Preis geb. RM. 5.20.

Erst vor wenigen Jahren ist die Berufsbezeichnung „Chemielaborwerker" die heute eine große Zahl der in der chemischen Industrie tätigen Männer trägt, eingeführt worden. An diese wendet sich das vorliegende Buch. Sie sollen sich in ihm Rat holen, wenn bei ihrer täglichen Arbeit Fragen auftauchen, die sie nicht beantworten können; mit ihm sollen sie sich fortbilden. So sagt der Titel wirklich, was das Buch bezweckt und für welchen Kreis es bestimmt ist. Die Einleitung bringt in knappster, aber klarer, verständlicher Weise nur das Wesentliche, was von allgemeinen chemischen Vorstellungen gebracht werden muß. Den Kernteil des Buches bilden die alphabetisch aneinander gereihten Abschnitte über die wichtigsten Elemente, über Chemikalien und Reagenzien, über Probenahme und Probevorbereitung, über Wasserenthärtung, Wasseruntersuchungen und ähnliches mehr. Es folgen also beispielsweise aufeinander die Kapitel Aluminium, Analyse (qualitativ), Analyse (quantitativ), Antimon, Arsen, Barium, Basen, Säuren, Salze, Blei, Bor, Brennstoffe, Brennstoffuntersuchungen, Brom usw. Die Darlegungen sind überall zweckentsprechend klar und verständlich und setzen keinerlei chemische Kenntnisse voraus. Das Buch erfüllt seinen Zweck vollkommen und kann dem Chemielaborwerker sehr empfohlen werden.

J. Leick, Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Dritte verbesserte Auflage. VIII, 137 Seiten mit 27 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis brosch. RM. 8.—.

Erst vor wenigen Monaten ist an dieser Stelle[1]) auf das Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buches hingewiesen worden und nun liegt schon die dritte Auflage vor, die eine ganze Reihe von Änderungen und Verbesserungen aufweist, ohne daß an der Anlage des Buches etwas geändert ist. Der Umfang ist derselbe geblieben. Es genügt hier der Hinweis, daß die Neuauflage erschienen ist.

Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands E. V. im NS-Bund Deutscher Technik. Der Pflichtenkreis des selbständigen öffentlichen Chemikers und seine Verantwortlichkeit als rechtswahrender Sachverständiger. 27 Seiten. Verlag Chemie, Berlin 1941. Preis brosch. RM. —.80.

Über die Pflichten des selbständigen öffentlichen Chemikers bestehen vielfach noch Unklarheiten. Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker hat deshalb aus gegebenem Anlaß in der vorliegenden

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **123**, 144 (1942).

Denkschrift zur Frage der Haftung der mit der Untersuchung, Eignungsprüfung und Beurteilung betrauten Sachverständigen Stellung genommen. Jeder selbständige öffentliche Chemiker wird dem Vorsitzenden seines Verbandes, Dr. F. W. Sieber dankbar sein, daß er in enger Zusammenarbeit mit dem Rechtsbeirat des Verbandes Dr. J. Milczewsky diese Denkschrift herausgegeben hat, die ihn über die Rechtslage unterrichtet und auch für Behörden und Wirtschaftsstellen von Interesse ist.

R. Fresenius.

Futtermittel. Methoden zur Silofutteruntersuchung hat K. Gneist[1]) besprochen.

A. Bestimmung der Gesamtfettsäuren der fünf wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren und des p_H-Wertes. Man mischt im 500 *ccm*-Destillierkolben 200 *ccm* wäßrigen Silageextrakt (Silage : Wasser = 1 : 10) mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure, destilliert in einen 200 *ccm*-Meßkolben, den man bei 175 *ccm* mit einer Eichmarke versieht, 175 *ccm* ab, gibt dann in den Destillierkolben 25 *ccm* Wasser nach und destilliert noch 25 *ccm* Flüssigkeit bis zur 200 *ccm*-Eichmarke in den Vorlagekolben ab. Das so gewonnene Destillat destilliert man nach Zugabe von 5 *ccm* Schwefelsäure ein zweites Mal in derselben Weise ab und erhält so ein nunmehr milchsäurefreies Destillat, die eigentliche Analysenlösung, in der enthalten sind:

von der gesamten	Essigsäure (E) 0,867 Teile . .	Faktor 1,15
„ „ „	Propionsäure (P) 0,984 Teile .	„ 1,02
„ „ „	Buttersäure (B) praktisch alles	„ 1,00
„ „ „	Valeriansäure (V) „ „	„ 1,00
„ „ „	Capronsäure (K) „ „	„ 1,00

Die Ergebnisse der nun folgenden eigentlichen Analyse hat man noch mit den hieraus sich ergebenden obigen Faktoren zu multiplizieren, um die gesamten, ursprünglich in der Silage enthaltenen Säuremengen errechnen zu können. — Auf Grund der Verteilungskoeffizienten in Äther zu Wasser bei 20° C (für Essigsäure 0,434 : 1, für Propionsäure 1,685 : 1, für Buttersäure 5,85 : 1, für Valeriansäure 21,0 : 1 und für Capronsäure 81,5 : 1) werden nun aliquote Teile der Analysenlösung in verschiedenen Mengenverhältnissen von Äther zu Wasser verteilt und man gelangt so bei entsprechender zahlreicher Variierung zu fünf verschiedenen Verteilungsverhältnissen der zu bestimmenden Säuren, wovon je eine Phase (entweder die wäßrige oder die ätherische) titriert wird. Man kann dann mittels dieser Titrationsergebnisse aus den entsprechenden 5 Formeln mit den 5 Unbekannten E, P, B, V und K die Prozentgehalte an diesen 5 Fettsäuren errechnen.

Gang der Analyse: Man hält 6—8 Stück 100 *ccm*-Gasmeßröhren mit Glashahn und 0,2 *ccm*-Teilung samt den zugehörigen Haltstativen bereit. Das obere Ende bekommt Korkstopfenverschluß (die engeren und längeren Gasmeßröhren mit 0,1 *ccm*-Teilung sind für den gewünschten Zweck unpraktisch, da mit ihnen das Mischen der Äther- und Wasserphasen zu viel

[1]) Landw. Versuchsstat. **128**, 257 (1937).

Zeit erfordert). Je eine der Röhren verwendet man zweckmäßig zum Abmessen der vorgeschriebenen Äther- und Wassermengen. 20—30maliges Umkehren der Röhren genügt zur Herstellung der Gleichgewichte. Man berührt die Röhren möglichst wenig mit den Händen, um Erwärmen zu vermeiden, und wartet einige Minuten, bis sich die Volumina nicht mehr ändern. — Man mißt ein erstes Mal 50 *ccm* Analysenlösung in eine erste Glasröhre und stellt durch Zugeben von destilliertem Wasser und Äther die Volumina her:

1. Vor dem Mischen: 44,7 *ccm* Ätherphase / 55,9 *ccm* Wasserphase. → Nach dem Mischen: 40 *ccm* Ätherphase / 60 *ccm* Wasserphase.

Die „60 *ccm* Wasserphase nach dem ersten Mischen" läßt man in eine zweite Gasmeßröhre ab:

Vor dem Mischen: 40,5 *ccm* Ätherphase / 60 *ccm* Wasserphase. → Nach dem zweiten Mischen: 40 *ccm* Ätherphase / 60 *ccm* Wasserphase.

Die „60 *ccm* Wasserphase nach dem zweiten Mischen" läßt man in einen Erlenmeyerkolben ab und titriert mit 0,05 n-Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator. Es seien verbraucht **a** *ccm* 0,05 n-Lauge.

2. Zu den „40 *ccm* Ätherphase nach dem ersten Mischen" gibt man nun 4,7 *ccm* frischen Äther und 55,9 *ccm* destilliertes Wasser, also

vor dem Mischen: 44,7 *ccm* Ätherphase / 55,9 *ccm* Wasserphase. → nach dem dritten Mischen: 40 *ccm* Ätherphase / 60 *ccm* Wasserphase.

Die „60 *ccm* Wasserphase nach dem dritten Mischen" läßt man in einen Erlenmeyerkolben ab und titriert wie oben: Es seien verbraucht **b** *ccm* 0,05 n-Lauge.

3. Man gibt jetzt die zweiten 50 *ccm* Analysenlösung in eine Gasmeßbürette und stellt wieder durch Zugeben von destilliertem Wasser bzw. Äther ein:

Vor dem Mischen: 22,6 *ccm* Ätherphase / 78,8 *ccm* Wasserphase. → Nach dem vierten Mischen: 15 *ccm* Ätherphase / 85 *ccm* Wasserphase.

Die „85 *ccm* Wasserphase nach dem vierten Mischen" läßt man aus der Gasmeßröhre herausfließen und verwirft sie. Zur in der Röhre verbleibenden Ätherphase gibt man wieder Äther und destilliertes Wasser zur Erfüllung folgender Bedingungen:

Vor dem Mischen: 22,6 *ccm* Ätherphase / 78,8 *ccm* Wasserphase. → Nach dem fünften Mischen: 15 *ccm* Ätherphase / 85 *ccm* Wasserphase.

Die „85 *ccm* Wasserphase nach dem fünften Mischen" werden abgelassen und titriert; es seien **c** *ccm* 0,05 n-Lauge verbraucht.

4. Man mißt ein drittes Mal 50 *ccm* Analysenlösung in eine erste Gasmeßröhre und stellt in bekannter Weise ein:

Vor dem Mischen: 12,4 *ccm* Ätherphase / 88,8 *ccm* Wasserphase. → Nach dem sechsten Mischen: 4 *ccm* Ätherphase / 96 *ccm* Wasserphase.

Die „96 *ccm* Wasserphase nach dem sechsten Mischen" läßt man in eine zweite Gasmeßröhre fließen und gibt 4 *ccm* Äther zu:

Vor dem Mischen: 4 *ccm* Ätherphase / 96 *ccm* Wasserphase. → Nach dem siebenten Mischen: 4 *ccm* Ätherphase / 96 *ccm* Wasserphase.

Die „4 *ccm* Ätherphase nach dem siebenten Mischen" läßt man in einen mit 100 *ccm* destillierten Wassers beschickten Erlenmeyerkolben fließen, schwenkt um, bis der Äther vom Wasser aufgenommen worden ist, und titriert. Man muß es besonders bei den beiden letzten 4 *ccm*-Fraktionen vermeiden, im Falle eines Nachspülens der Meßröhre die Spülflüssigkeit mit in die zu titrierende Flüssigkeit zu geben, weil man dann zu viel Bestandteile der anderen Phase mittitrieren würde. Sollten die Volumina der Ätherphasen etwas zu groß geraten sein, so benutzt man dennoch nur 4 *ccm* derselben zur Titration. Sollten dagegen die Volumina zu klein ausfallen, so erhöht man rechnerisch das Titrationsergebnis entsprechend. Es seien hier **d** *ccm* 0,05 n-Säure gefunden. (Die „96 *ccm* Wasserphase nach dem siebenten Mischen" werden verworfen.)

5. Zu den „4 *ccm* Ätherphase nach dem sechsten Mischen" gibt man 8,0 *ccm* Äther nach und 88,8 *ccm* destilliertes Wasser, so daß man erhält:

Vor dem Mischen: 12,0 *ccm* Ätherphase / 88,4 *ccm* Wasserphase. → Nach dem achten Mischen: 4 *ccm* Ätherphase / 96 *ccm* Wasserphase.

Die „4 *ccm* Ätherphase nach dem achten Mischen" titriert man wie unter 4 angegeben. Diese *ccm* 0,05 n-Säure seien = e.

Für den beschriebenen Analysengang gelten die Formeln:

a = 0,6031 E + 0,2218 P + 0,0417 B + 0,0044 V + 0,0003 K
b = 0,1743 E + 0,2492 P + 0,1624 B + 0,0622 V + 0,0177 K
c = 0,0660 E + 0,1767 P + 0,2499 B + 0,1673 V + 0,0608 K
d = 0,0175 E + 0,0613 P + 0,1576 B + 0,2489 V + 0,1757 K
e = 0,0003 E + 0,0043 P + 0,0384 B + 0,2178 V + 0,5968 K

Hieraus folgt:

E = 2,538 a — 4,010 b + 2,842 c — 1,081 d + 0,147 e
P = — 2,685 a — 12,893 b — 10,736 c + 4,603 d — 0,643 e
B = 1,632 a — 11,099 b + 17,067 c — 10,092 d + 1,561 e
V = — 0,659 a + 4,976 b — 10,292 c + 12,009 d — 2,635 e
K = 0,153 a — 1,193 b + 2,734 c — 3,765 d + 2,540 e

Die Werte für E, P, B, V und K, die man beim Einsetzen von a, b, c, d und e in die obigen Formeln erhält und die Kubikzentimeter 0,05 n-Säure in der Analysenlösung bedeuten, hat man unter Berücksichtigung der Mengen, die im Destillationsrückstand des Futterextraktes geblieben waren, mit den obengenannten Faktoren: 1,15 für E, 1,02 für P und 1,00 für B, V und K zu multiplizieren und zur Umrechnung in „% Säure im Silofutter" noch mit den Faktoren 0,06 für Essigsäure, 0,074 für Propionsäure, 0,088 für Buttersäure, 0,102 für Valeriansäure und 0,116 für Capronsäure zu multiplizieren. — Da der käufliche Äthyläther oft selbst etwas sauer ist, so hat man auf den Boden der Vorratsflasche etwas konz. Kalilauge zu geben. Weitere Einzelheiten sind im Original einzusehen.

B. Milchsäurebestimmung: Nach Besprechung verschiedener Methoden wird folgende Schnellmethode vorgeschlagen zur Bestimmung der stark dissoziierten organischen Säuren, die als Milchsäure berechnet werden: Man gibt in den Titrierbecher für die elektrometrische Titration 50 *ccm* Silageextrakt, dazu eine Messerspitze Chinhydron und setzt den Rührer in Gang, mißt zuerst den p_H-Wert des Silageextrakts und titriert dann bis zum p_H-Wert 4,2 mit 0,05 n-Lauge oder Schwefelsäure, je nachdem ob der Extrakt sauer oder weniger sauer als der p_H-Wert 4,2 ist, dann titriert man mit 0,05 n-Schwefelsäure bis zum p_H-Wert 3,2. Berechnung: Man summiert die 50 *ccm* Silageextrakt, Lauge und Säure. Die so erhaltene Anzahl Kubikzentimeter im Titriergefäß wird mit 1,3 multipliziert, das Produkt von der Anzahl Kubikzentimeter 0,05 n-Säure, die von p_H-Wert 4,2 bis zum p_H-Wert 3,2 verbraucht wurde, subtrahiert (das genannte Produkt entspricht der Menge 0,05 n-Schwefelsäure, die verbraucht wird, um die im Titriergefäß vorhandene Flüssigkeitsmenge, wenn sie nichts als destilliertes Wasser gewesen wäre, auf die Säurestufe p_H 3,2 zu bringen). Von der gesamten Essigsäure titriert man 0,22 Teile, von der gesamten Buttersäure 0,19 Teile, also

ccm 0,05 n-Gesamtessigsäure in 50 *ccm* Extrakt $\times$ 0,22 und
ccm 0,05 n-Gesamtbuttersäure „ 50 „ „ $\times$ 0,19

werden auch noch von der obigen Titration subtrahiert. Dieser Rest stellt im wesentlichen 0,51 Teile der Gesamtmilchsäure dar. Er muß deshalb mit 1,96 multipliziert werden. Das Produkt entspricht der Anzahl Kubikzentimeter 0,05 n-Gesamtmilchsäure in 50 *ccm* Silageextrakt $^1/_{10}$. Zur Umrechnung auf „% Gesamtmilchsäure im Silofutter" multipliziert man noch mit dem Faktor 0,09.

Die Berechnung vereinfacht sich wesentlich, wenn man des Verfassers Diagramme[1]) benutzt. Der Verfasser gibt Berechnungsbeispiele und theoretische Betrachtungen mit Tabellen zur Bestimmung, die im Original einzusehen sind.

C. Ammoniakbestimmung im Silageextrakt: Man macht 200 *ccm* Silageextrakt (1:10), entsprechend 20 *g* Silofutter, mit einem Magnesiumoxydüberschuß alkalisch, destilliert das freigemachte Ammoniak in eine bekannte Menge Säure über und mißt.

Gesamtstickstoff im Rohprotein: Man schließt 10 *g* Original-Silage nach Kjeldahl wie üblich auf, destilliert den Stickstoff als Ammoniak ab und bestimmt: $\frac{\%\text{ N im Ammoniak} \cdot 100}{\%\text{ N im Rohprotein}} = \%$ des Gesamt-N an Ammoniak gebunden.

D. Der p_H-Wert der Silage: Der Verfasser empfiehlt die elektrometrische Methode als die richtigere, da die colorimetrischen Methoden zu ungenau sind. Steht kein Apparat zur elektrometrischen Messung zur Verfügung, so empfiehlt er, die freie Essig- und Buttersäure nach G. Wiegner[2]) zu ermitteln und die p_H-Zahl aus dem Verhältnis von freier

[1]) Die Tierernährung **1**, 67 (1929). — [2]) Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum (1926).

zu gesamter Essig- und Buttersäure zu berechnen. Zur Vereinfachung der Rechnung dient das Diagramm[1]).

Der Verfasser faßt schließlich seine Vorschläge zusammen in folgenden Sätzen: a) die Bestimmung der gesamten Essig- und Buttersäure wird nach der Doppeldestillationsmethode durchgeführt. b) Die p_H-Zahl des Silageextrakts wird elektrometrisch bestimmt. c) Die Bestimmung der freien Essig- und Buttersäure ist überflüssig, wenn man die Bestimmungen unter a und b durchführt. Führt man keine elektrometrische Messung durch, so analysiert man (nach G. Wiegner) auch die freie Essig- und Buttersäure, um die p_H-Zahl aus dem Verhältnis von freier zu gesamter Essig- und Buttersäure zu berechnen. d) Die Bestimmung der fünf wasserlöslichen Fettsäuren beschränkt sich, da in guten bis mittelmäßigen Silagen von diesen Säuren nur Essig- und Buttersäure zu finden sind, auf gelegentliche Anwendung bei schlecht und sehr schlecht geratenen Silagen mit $p_H > 4{,}7$. e) Die Bestimmung der freien Milchsäure nach G. Wiegner fällt weg. f) Die Bestimmung der Gesamtmilchsäure wird nach der Schnellmethode durchgeführt oder, sofern man das Ergebnis möglichst zum hundertstel Prozent genau benötigt, nach der langwierigen Methode von O. v. Fürth und D. Charnass[2]). g) Man bestimmt Ammoniak und Gesamtstickstoff und berechnet ihr Verhältnis.

Den Einfluß der im Sauerfutter vorhandenen Kohlensäure und Milchsäure und des Schwefelsäurezusatzes bei der Destillation auf die Werte der Gesamtessig- und -buttersäure sowie ihre Bestimmung nach Zusatz von Weinsäure untersucht **W. Lepper**[3]).

A. Er verwendet, wie früher[4]), verschiedene Destillationsarten: a) Starke Schwefelsäurekonzentration (1:1 nach Raumteilen) und Abdestillieren (ohne Unterbrechung) zuerst 100 *ccm*, dann 50 *ccm* Flüssigkeit, ein andermal zuerst 50 *ccm*, dann 100 *ccm*. b) Schwache Schwefelsäurekonzentration: 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure werden zu 200 *ccm* mit dem Sauerfutterextrakt aufgefüllt, dann 3mal 100 *ccm* Säurelösung nach G. Wiegner abdestilliert. Abgekürztes Verfahren: 200 *ccm* Extrakt werden mit 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure versetzt und nur 2mal 100 *ccm* Säurelösung abdestilliert unter Ersatz der ersten 100 *ccm* durch nachzufüllende 100 *ccm* Wasser. c) Destillation unter Zusatz von Weinsäure. Arbeitsweisen: α) 200 *ccm* Sauerfutterextrakt und 5 *ccm* Weinsäurelösung von 20% werden durchgemischt und zuerst 100 *ccm*, dann 50 *ccm* ohne Unterbrechung abdestilliert. β) Der Weinsäurezusatz erfolgt wie bei c α, doch werden die Teildestillate in umgekehrter Reihenfolge, zuerst 50 *ccm*, dann 100 *ccm* aufgefangen. Die Ergebnisse dieser Destillationen zeigen, daß im Sauerfutter als flüchtige Säuren Essigsäure und Buttersäure vorherrschend waren und daß durch die Möglichkeit der Anwesenheit anderer flüchtiger Säuren keine für die Beurteilung in Betracht kommenden Fehler entstehen. Das Destillieren nach verschiedenen Destillationsarten kann

[1]) K. Gneist, Landw. Jahrb. **78**, 109 (1933). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **77**, 471 (1929). — [3]) Ztschrft. f. Tierernährg. u. Futtermittelk. **1**, 147 (1938). — [4]) Landw. Vers. St. **128**, 127 (1937); vgl. diese Ztschrft. **118**, 237 (1939/40).

ein Hilfsmittel zur Erkennung anderer flüchtiger Säuren außer Essig- und Buttersäure im Sauerfutter sein.

B. Einfluß der Milchsäure auf die Essig- und Buttersäurewerte: Ob Milchsäure sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ist bestritten; die Verfasser führten Versuche mit Milchsäure „puriss; albiss." aus, von der sie 2 *g* mit Wasser zu 200 *ccm* auffüllten; von dieser Lösung wurden ohne Säurezusatz und ohne Unterbrechung 100 *ccm* und 50 *ccm* abdestilliert. Das erste Destillat verbrauchte zur Neutralisation 0,9 *ccm*, das zweite 0,75 *ccm* 0,05 n-Lauge, entsprechend zusammen 0,007 *g* Milchsäure = 0,35% der Ausgangsmenge; dabei ist noch die Einschränkung zu machen, daß saure und flüchtige Nebenbestandteile der Milchsäure den Laugeverbrauch verursacht haben können. Ein Zusatz von Milchsäure bei der Destillation eines Sauerfutterextraktes brachte keinen in Betracht kommenden Fehler der Essig- und Buttersäurewerte hervor, also braucht auf einen höheren Milchsäuregehalt eines Sauerfutters allgemein keine Rücksicht genommen zu werden.

C. Sind im Sauerfutter nur Essig- und Buttersäure als flüchtige Säuren vorhanden? Aus den zuweilen auftretenden Abweichungen bei einzelnen Silofutterproben kann geschlossen werden, daß außer Essig- und Buttersäure noch andere flüchtige unbekannte Säuren auftreten. Aus der Anzahl von Sauerfutterproben, in denen keine Buttersäure gefunden wurde, kann gefolgert werden, daß im Sauerfutter meistens nur Essig- und Buttersäure gefunden werden; wenn mitunter für Buttersäure negative Werte festgestellt werden, so könnten diese durch unbekannte flüchtige Säuren bedingt sein, doch sind die auftretenden Minuswerte so gering, daß auch hier die Richtigkeit der obigen Folgerung angenommen werden kann. Die Versuche, deren Ergebnisse in Tabellen im Original vorliegen, bestätigen diese Annahme vom Vorherrschen von Essig- und Buttersäure.

D. Kohlensäurefehler und Schwefelsäurekonzentration bei der Destillation. Das während der Gärung entstehende Kohlendioxyd geht bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren in das Destillat über; auch können durch den Mineralsäurezusatz Spaltungen und Umsetzungen hervorgerufen werden, die das Endergebnis beeinflussen können. Der Verfasser weist durch Destillation von kohlendioxydgesättigtem Wasser, ebensolchen Essigsäurelösungen sowie von Lösungen, die mit Kohlendioxyd gesättigt waren, aber durch 5 Min. langes Erhitzen am Rückflußkühler wieder davon befreit waren, nach, daß ein Einfluß solcher geringer Kohlendioxydmengen auf die Ergebnisse nicht in Betracht kommt. Auch die gleichzeitige Prüfung der Möglichkeit eines Fehlers durch starke Schwefelsäurekonzentration ergab kein positives Ergebnis. Aus den ganz geringen Abweichungen kann auf jeden Fall nicht geschlossen werden, daß die Säurebestimmung infolge sekundärer Spaltungen durch starke Schwefelsäurekonzentration falsch wird.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Raps bringt W. Lepper[1]) einen Beitrag. Er prüft folgende vier Arbeitsweisen: a) Be-

[1]) Ztschrft. f. Tierernähr. u. Futtermittelk. **2**, 170 (1939).

stimmung nach Vortrocknen und Zerkleinern (Verbandsvorschrift 1937): 10 *g* Raps trocknet man $^3/_4$ Stdn. bei 105° C vor; von dem dann im Stahlmörser zerriebenen Material trocknet man 5 *g* noch 3 Stdn. bei 105° C weiter. Anstatt 25 *g* Raps, wie nach Vorschrift, sind nur 10 *g* zum Vortrocknen genommen worden; diese Menge genügt für den Durchschnitt und verschiedene Fehler, besonders der Wasserverlust beim Zerreiben, werden dadurch geringer.

b) Trocknen von 5 *g* unzerkleinertem Raps während 6 Stdn. bei 105° C.
c) „ „ 5 *g* „ „ „ $1^1/_2$ „ „ 130° C,
d) „ „ 5 *g* „ „ „ 12 „ „ 105° C;

30 Rapsproben wurden nach den drei Arbeitsweisen a—c untersucht; im Mittel wurden folgende Wassergehalte gefunden:

Arbeitsweise a = 16,80%, b = 16,36%, c = 16,83%.

Nach weiteren Untersuchungen des Verfassers scheinen die Werte nach Arbeitsweise c dem wahren Wassergehalt näher zu kommen, so daß er als Schnellverfahren für die Wassergehaltsbestimmung im Raps vorschlägt: 5 *g* unzerkleinerter Raps werden $1^1/_2$ Stdn. bei 130° C getrocknet

K. Fresenius.

Pflanzenchemie. Über die bisherigen Versuchsergebnisse mit dem Siemens- und dem Zeissgerät zu flammenphotometrischen Kaliumbestimmungen in Pflanzenaschen berichten F. Giesecke und W. Rathje[1]). a) Siemensgerät: Der Zerstäuber des Geräts ist ganz aus Glas geblasen, eine besondere Einfüllvorrichtung mit zwei Schlauchquetschhähnen gestattet schnelles Auswechseln der zu untersuchenden Lösungen: die an den Wandungen niedergeschlagene Flüssigkeit wird durch ein besonderes Ansatzrohr entfernt. Der Preßluftdruck (40 *cm* Quecksilbersäule) und der Acetylendruck (8 *cm* Quecksilbersäule) werden mit Hilfe von Quecksilbermanometern kontrolliert. Die Flammenphotometrierung erfolgt durch eine Caesiumzelle mit vorgeschaltetem selektiv absorbierendem Rotfilter R 68 der Firma Schott u. Gen., Jena. Der zum Betrieb der Photozelle nötige Strom wird über einen Spannungsgleichschalter aus dem Netz entnommen, gleichgerichtet, verstärkt und mit Hilfe eines Milliampèremeters gemessen. Die ziemlich starken Schwankungen des Zeigers des Milliampèremeters beim Arbeiten mit dem Apparat lassen sich wesentlich herabsetzen, wenn man die unruhig brennenden Flammenränder des Brenners durch eine Blende, ein Stück Eisenblech mit eingeschnittenem Loch von 10 *mm* Durchmesser abschirmt und so nur den mittleren, ruhig brennenden Teil der Flamme zur Photometrie verwendet. — *Verfahren:* Man löst die Pflanzenaschen nach H. Neubauer in Salzsäure, füllt die Lösung auf 125 *ccm* auf, nimmt 100 *ccm* davon zur Bestimmung nach der Perchloratmethode und den Rest zur flammenphotometrischen Bestimmung. Zur Kontrolle werden Lösungen von genau eingewogenen, im Vakuumexsiccator getrockneten Mengen von Kaliumchlorid („Kahlbaum zur Analyse") mit der Apparatur gemessen. Man hat auch hier in Abständen von 5 zu 5 Min. eine

[1]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10, 776 (1938).

Kontrollmessung vorzunehmen, da bisweilen leichte Inkonstanzen von +5 bis —7% auftreten. — b) Das Zeissgerät zeigt die Zeigerschwankungen und Inkonstanzen des Siemensgerätes nicht. Zur Photometrierung dient hier ebenfalls eine Caesiumzelle, die mit einer Anodenbatterie und einem Spiegelgalvanometer zu einem Stromkreis zusammengeschlossen ist. Wegen der größeren Schwingungsdauer des Spiegelgalvanometers werden die kurzzeitigen Schwankungen automatisch gemittelt; die Verwendung einer Anodenbatterie hat gegenüber dem Gebrauch einer Konstanthaltungs-, Gleichrichtungs- und Verstärkereinrichtung den Vorteil einer gleichmäßigen Stromlieferung, so daß keine Inkonstanz des Ausschlags beobachtet wird. — Die Verfasser schlagen zur Weiterentwicklung der Apparatur die Kombination der sehr handlich konstruierten Zerstäubervorrichtung der Firma Siemens[1]) mit dem von der Firma Zeiss benutzten Spiegelgalvanometer (zur Stromlieferung Anodenbatterie) vor, wie sie bereits im Institut für Pflanzenernährungslehre der Universität Berlin aufgestellt ist, in ihrer Handlichkeit die Zeissapparatur übertrifft und auch in der Genauigkeit ihr überlegen ist. Außerdem schlagen sie vor, zur Konstanthaltung und Messung des Acetylendruckes einen Überlauf[2]) wegen seiner Billigkeit und Einfachheit zu benutzen und mit einem höheren Preßluftdruck zu arbeiten, da hierdurch eine feinere und gleichmäßigere Zerstäubung erreicht wird und eine Konstanthaltung dieses höheren Druckes mit einem gewöhnlichen Reduzierventil mit angeschlossenem Manometer möglich ist.

Versuche mit der Siemens-Apparatur zur flammenphotometrischen Bestimmung des Kaliums in Neubauer-Pflanzenaschen schildert F. Kertscher[3]). Man verfeinert die von den Siemenswerken gelieferte Apparatur durch Einbau zweier Küvetten, von denen die eine die zu prüfende Lösung, die andere eine Vergleichslösung enthält, so daß jederzeit durch Einschalten der Vergleichslösung eine Kontrolle möglich ist. — *Verfahren:* Man verascht die Keimpflanzen in 100 *ccm* fassenden Porzellanschalen, durchfeuchtet die Asche mit Wasser, dampft mit 10 *ccm* verdünnter Salpetersäure ein, nimmt mit einer genau abgemessenen Menge sehr stark verdünnter Salpetersäure auf und läßt ½ Stde. stehen, filtriert durch ein trockenes Filter in einen trocknen Erlenmeyerkolben, nimmt vom Filtrat eine kleine Menge für die Phosphorsäurebestimmung ab und führt mit dem Rest nunmehr unmittelbar die Kalibestimmung durch. Für die Kalibestimmung stellt man zunächst mehrere Standardlösungen her, mißt sie und bekommt so die Eichkurve des Apparats; man mißt auch weiterhin täglich vor Beginn der Untersuchungen eine Standardlösung zur Kontrolle des Apparates, und während der Messungen der Lösungen der Keimpflanzenaschen macht man zweckmäßigerweise nach je 10 Proben gleichfalls wieder zur Sicherheit eine

[1]) Man hat beim Ingangsetzen stets zuerst das Preßluftventil, dann erst das Acetylenventil zu öffnen, beim Abstellen erst das Acetylen-, dann das Preßluftventil zu schließen, da sonst bei beiden Geräten Explosionen auftreten können. — [2]) Nach F. Giesecke, W. Rathje und W. Krummel, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **7**, 173, 174 (1938). — [3]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **9/10**, 758 (1938).

Standardkontrollmessung. Mit den ersten 9 *ccm* spült man vor, zerstäubt einen Teil davon und läßt den Rest ab. Nun füllt man wieder das Einfüllgefäß bis zur Marke (9 *ccm*) auf und zerstäubt. Der abgelesene Wert wird notiert. Man läßt den Rest der Lösung wieder aus dem Zerstäuber ab und wiederholt das Einfüllen, Zerstäuben, Ablesen und Notieren zum drittenmal. Die beiden Ergebnisse der gleichen Lösungen müssen gut übereinstimmen. Man hat noch die Drucke für Preßluft und Acetylen an den Manometern zu beobachten, gegebenfalls zu korrigieren. Die Bestimmung geht sehr schnell, es kann im Serienbetrieb eine Kalibestimmung je Neubauergefäß 1 Min. dauern, so daß täglich 200 Bestimmungen ausgeführt werden können. Zur Phosphorsäurebestimmung wird die Aschenlösung zunächst auf das 5fache verdünnt, von dieser Lösung 1 *ccm* in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen abpipettiert und so auf das 500fache weiter verdünnt. — Im übrigen wurde nach der Vorschrift von J. Tischer[1]) gearbeitet. Ferner wurden auch P_2O_5-Standardlösungen hergestellt, indem man von einer Urlösung ausgeht, von der 1 *ccm* 2 γ P_2O_5 enthält, entsprechend 1 *mg* P_2O_5 in der ursprünglichen Aschenlösung, die auf das 500fache verdünnt worden war. Hat man noch nach H. Neubauer auf einem Schlitten des Apparates zwei Küvetten eingebaut, eine für die zu untersuchende Lösung, die andere für die Standardlösung, so hat man die Möglichkeit, nach jeder Messung der Aschenlösung die Vergleichslösung einzuschalten und den Apparat zu kontrollieren, so daß die Genauigkeit gewährleistet ist.

Der Arbeit sind Tabellen beigegeben, aus denen die vorzügliche Übereinstimmung der Ergebnisse der Siemens-Apparatur für Kali mit der Platinmethode, für Phosphorsäure mit der Methode von N. v. Lorenz ersichtlich ist.

Über die flammenphotometrische Kaliumbestimmung nach W. Schuhknecht im Vergleich zur gewichtsanalytischen Bestimmung in Pflanzenaschen, Futter- und Düngemitteln schreibt W. Lehmann[2]): a) Der Vergleich der flammenphotometrischen Kaliumbestimmung bei 60 und 70 Volt Anodenspannung nach W. Schuhknecht[3]) mit der abgekürzten Bestimmung als Kaliumplatinchlorid bei der Keimpflanzenuntersuchung nach H. Neubauer und anschließender Reduktion zu Platin ergab bei 20 verschiedenen Keimpflanzenaschen, wie eine Tabelle im Original zeigt, sehr gute Übereinstimmung: 20% der Proben hatten 2 *mg*, 4% hatten 1 *mg* Abweichung und bei den letzten 40% war die Übereinstimmung vollständig. — b) In weiteren 265 Pflanzenaschen nach H. Neubauer wurde das Kalium sowohl flammenphotometrisch nach W. Schuhknecht als auch mit Perchlorsäure bestimmt. Vor der Bestimmung des Kaliums als Perchlorat müssen die Sulfate aus der salzsauren Lösung bekanntlich mit Bariumchlorid ausgefällt werden. Während das überschüssige Bariumchlorid bei der Bestimmung des Ka-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkde., Teil A. **33**, 192 (1934). — [2]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **9/10**, 766 (1938). — [3]) Angew. Chem. **50**, 299 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 353 (1938).

liums als Kaliumperchlorat nicht stört, muß es unbedingt vor dem Photometrieren aus der Lösung entfernt werden, da es ebenso wie das Kalium schon in ganz geringer Konzentration die Photozelle anregt und deshalb zu hohe Kaliumwerte vortäuscht. Auch hier ist die Übereinstimmung der beiden Methoden gut. 20% zeigten völlige Übereinstimmung. 41% zeigten 0,1 *mg*, 21% zeigten 2 *mg*, 12% 3 *mg* und nur 6% mehr als 3 *mg* Abweichung. Dadurch, daß bei beschränktem Material nur je eine Untersuchung nach dem Perchloratverfahren ausgeführt werden konnte, dürfte der Fehler auch bei diesem Verfahren zu suchen sein. Da ferner die Fehlermöglichkeiten bei der großen Einfachheit der flammenphotometrischen Bestimmungsmethode sehr klein sind gegenüber der verhältnismäßig komplizierten Perchloratmethode mit ihrer zeitraubenden Umwandlung der Chloride in Perchlorate, dem Filtrieren und Wägen, so leuchtet die Überlegenheit des ersteren ohne weiteres ein. — c) Vergleich zwischen der Kaliumbestimmung nach W. Schuhknecht und der Perchloratmethode bei verschiedenen Futtermitteln. Da der Gehalt an störenden Ionen, die bei der flammenphotometrischen Bestimmung auf die Photozelle einen Einfluß ausüben können, in diesen Pflanzenaschen und Futtermitteln erheblich größer sein kann als bei den Neubauer-Keimpflanzenaschen, so wurde gleichzeitig nach dem üblichen Trennungsverfahren der Gehalt an Calcium, Natrium, Phosphorsäure und die Gesamtasche in diesen Stoffen ermittelt. Die Bestimmung des Kaliums nach W. Schuhknecht erfolgte in zwei verschiedenen Aschenlösungen, um die Reduzierbarkeit der gefundenen Werte zu zeigen: 5 *g* der zu untersuchenden Probe verascht man ohne Zusatz vorsichtig bei etwa 800° C, verdampft mit Salzsäure zur Trockne, um Kieselsäure abzuscheiden, nimmt mit Salzsäure auf und spült in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen über, füllt auf, filtriert durch ein Faltenfilter und untersucht sofort die Lösung flammenphotometrisch auf ihren Kaliumgehalt. Da die in dieser Lösung vorhandene Kaliummenge nicht über 100 *mg* K_2O betragen darf, so muß bei höherem Gehalt entsprechend verdünnt werden. Es stellte sich heraus, daß für diese Kaliumbestimmungen der günstigste Meßbereich bei 15—75 *mg* K_2O je 100 *ccm* liegt. Der Verfasser teilt eine Tabelle mit, die den Gehalt von 21 Futtermitteln an Phosphorsäure, Calciumoxyd, Natriumoxyd, Asche und Kaliumoxydgehalt, bestimmt nach der Perchloratmethode und nach W. Schuhknecht, enthält. Die Tabelle zeigt in den Kaliumoxydwerten sehr gute Übereinstimmung; ein störender Einfluß der die Flamme stark färbenden Calcium- und Natrium-Ionen ist nirgends zu bemerken, selbst da nicht, wo Calcium- und Kaliumwerte dieselbe Höhe aufweisen. Auch hier liegen die Abweichungen sehr wahrscheinlich auf der Seite der Perchloratmethode. — d) Vergleich zwischen der Kaliumbestimmung nach W. Schuhknecht und der Bestimmung mit Perchlorsäure in verschiedenen Düngemitteln. Es wurden „Nitrophoska“ „Am-Sup-Ka“ und Kalisalze untersucht. Die Proben wurden entsprechend den Vorschriften des Verbandes deutsch. Landw. Untersuchungsanstalten in Lösung gebracht, dann bestimmte man in diesen Lösungen das Kalium flammenphoto-

metrisch und gewichtsanalytisch. Um die Reproduzierbarkeit und die Schwankungen des flammenphotometrischen Verfahrens zu zeigen, erfolgte die Doppelbestimmung in verschiedenen Lösungen derselben Substanz. Es wurde bei 60 und 70 Volt Anodenspannung gearbeitet. Die Übereinstimmung der Ergebnisse nach der Perchloratmethode und der flammenphotometrischen Untersuchung ist auch hier vorzüglich. Allerdings kommt der Methode in diesen Fällen nur orientierender Charakter zu, da die Fehlergrenze wegen der anzuwendenden starken Verdünnung und der dadurch bedingten geringen Ablesegenauigkeit bis zu 1,5% schwanken kann. Hier bleibt die Perchloratmethode unersetzlich. Wo es aber nicht auf die letzte Genauigkeit ankommt, da ist die Methode nach W. Schuhknecht sehr brauchbar, da jede Bestimmung in einigen Minuten ausführbar ist. Der Verfasser weist noch darauf hin, daß der Reinhaltung der Zerstäuberdüse besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden muß. Acetylen und Preßluft müssen stets bei demselben Druck verwendet werden, und zwar hat sich 0,6 Atm. Druck für Preßluft und 180 *mm* Wassersäule bei Acetylen bewährt. Die Entfernung des Brenners von der Photozelle darf nicht verändert werden. Der Arbeitsraum ist zweckmäßig ein Dunkelraum mit elektrischer Beleuchtung von stets gleichbleibender Lichtstärke. — Zu Beginn jeder Messung muß der richtige Verlauf der Eichkurve festgestellt werden; zu ihrer Messung sind mindestens 3 Lösungen mit verschiedenem, aber bekanntem Kaliumgehalt erforderlich. Außerdem ist mindestens nach jeder zehnten Messung einmal die Eichkurve mit einer Lösung von bekanntem Kaliumgehalt nachzuprüfen. Wegen der empfindlichen Flammen sind Erschütterungen des Raumes zu vermeiden; Umhergehen und Sprechen lassen die Flammen leicht vibrieren und erschweren genaues Ablesen der Galvanometerausschläge. Ein Gehalt an Calcium, Magnesium, Natrium, Phosphorsäure stört nicht, jedoch ist Barium, das oft im Trennungsgang zur Sulfatfällung verwendet wird, unbedingt zu entfernen, da es schon in geringer Konzentration die Photozelle merkbar beeinflußt.

Die Zuverlässigkeit von schnellen chemischen Pflanzenuntersuchungen als Handhabe zur Feststellung von Düngermangel beim Pflanzenwachstum besprechen R. L. Carolus, J. B. Hester und J. M. Blume[1]). Nach den Versuchen der Verfasser gibt die Pflanzenanalyse nach den Methoden von E. M. Emmert[2]) und M. F. Morgan[3]) einen schnellen und für die Praxis genügend genauen Aufschluß über das Nährstoffbedürfnis des Bodens.

K. A. Bondorffs Natriumchloridmethode und A. T. Kirssanoffs Salzsäuremethode zur Bestimmung des Kalibedarfs des Bodens haben O. Franck und N. G. Bengtsson[4]) mit E. A. Mitscherlichs Topfmethode verglichen: Bei der Bestimmung des Kalibedarfs

[1]) Americ. Fertilizer **89**, 7, 24 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1840 (1939). — [2]) Ky. Agric. Exp. Stat. Cir. 43. — [3]) Conn. Agric. Exp. Stat. Bull 392. — [4]) Kung. Landtbruks-Akad. Handl. Tidskr. **77**, 458 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2275 (1939). — I. Mitt. G. Sundelin, O. Franck und C. Larson, vgl. diese Ztschrft. **101**, 153 (1935); II. Mitt. O. Franck, vgl. diese Ztschrft **101**, 153 (1935).

des Bodens nach A. T. Kirssanoff oder K. A. Bondorff sollte der p_H-Wert des Bodens in Rechnung gezogen werden.

Aspergillus niger als Indikator für Kupfermangel in Böden und Pflanzen schlägt Jan Smit[1]) vor. Der Pilz benötigt zur Ausbildung der normalen schwarzen Sporen Spuren von Kupfer. Wird er in einer kupferfreien Nährlösung gezogen, so bildet er weißes Mycel; erst nach Zugabe von Kupfer in Spuren, wie sie in Böden auftreten, werden die neuen Sporen gebildet, so daß die Schwärzung der Kultur die Gegenwart von Kupfer anzeigt.

Über die Temperaturabhängigkeit der Wurzelaufnehmbarkeit der Bodenphosphorsäure berichtet S. Kühn[2]). Der Verfasser weist nach, daß nicht nur die chemische Austauschbarkeit, sondern auch die pflanzenphysiologische Aufnehmbarkeit, die Mobilität der Bodenphosphorsäure von der Temperatur abhängt, daß also nur bei gleicher Temperatur durchgeführte Neubauerversuche und Austauschversuche miteinander vergleichbar sind, und schildert kurz die von ihm angewendete Methode und ihre Vorteile. 5,55 *g* lufttrocknen, gut homogenisierten, nötigenfalls gepulverten Boden rotiert man mit 1 *l* 10%iger Lösung von Ammoniumcarbonat puriss. an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je 2 Stdn. und filtriert danach. 900 *ccm* des Filtrats (= 5 *g* Boden) trocknet man im Wasserbad ein, behandelt mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd, nimmt mit 10 *ccm* vorgeschriebener Ammoniumnitratlösung auf, filtriert, wäscht auf ein Volumen von 25 *ccm* aus und fällt in dieser Lösung die Phosphorsäure durch 10 *ccm* 3%ige Ammoniummolybdatlösung, bringt den Niederschlag in ein Glasfilter 1G4, wäscht mit etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser, trocknet mit wasserfreiem Aceton, saugt im Vakuum ab und wägt. Weitere wesentliche Einzelheiten sind in einer früheren Arbeit des Verfassers[3]) einzusehen, bei deren genau befolgten Vorschriften selbst beim Vorhandensein ganz minimaler Phosphorsäuremengen eine noch nicht erreichte Genauigkeit erzielt wird. Auf Grund dieser Methode wurde nun zunächst in 6 Bodenproben bei den Temperaturen 10,4 $\pm$ 0,3° C, 20,8 $\pm$ 0,2° C, 30,6 $\pm$ 0,3° C die Phosphorsäure bestimmt und dabei festgestellt, daß bei allen untersuchten Bodenarten die Menge der ausgetauschten Phosphorsäure mit der Temperatur steigt. Die Arbeit berichtet über weitere, besonders auf physiologischem Gebiet liegende Folgerungen aus diesen Ergebnissen und Entwicklung einer allgemein gültigen Korrektionsberechnung für verschiedene Temperaturen; der Verfasser findet, daß die Abgebbarkeit der Phosphorsäure seitens des Bodens mit der Temperatur im Durchschnitt je 1° C ungefähr um 1,5% wächst; die verschiedenen Bodenarten zeigen in dieser Hinsicht geringe Unterschiede. Man kann also die zwischen 10 und 30° C bestimmten Phosphorsäureaustauschwerte auf die Normaltemperatur (20° C) umrechnen und erhält so für die Praxis von der Temperatur unabhängige, sehr gut vergleichbare Zahlen. K. Fresenius.

[1]) Bull. Ass. dipl. microbiol. fac. pharm. Nancy 1938, Nr. 17, S. 3; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4243 (1939). — [2]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **6**, 373 (1938). — [3]) Superphosphat **10**, 101, 121 (1937).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. K. H. Bauer, Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6. Zweite verbesserte und ergänzte Auflage. 45 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis kart. RM. 2.—.

Die Schrift ist als Band 2 der von K. H. Bauer herausgegebenen Sammlung „Die Lehrapotheke" erschienen. Die neue Auflage[1]) ist durch einen Abschnitt bereichert worden, in dem die Tüpfeltitration von Acetum pyrolignosum crudum und von Pulpa Tamarindorum depurata beschrieben wird. Den aus dem Kreis der Benutzer geäußerten Wünschen hinsichtlich der Beschreibung einiger Reaktionen und Methoden ist entsprochen worden.

A. Mosig, Pharmakognosie I. Teil. Zweite verbesserte Auflage. 67 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1942. Preis kart. RM. 3.50.

Erst vor etwa 2 Jahren ist an dieser Stelle[2]) auf das Erscheinen der ersten Auflage dieses Büchleins hingewiesen worden, das als Band 3 zu der Sammlung „Die Lehrapotheke" gehört. Da, abgesehen von einigen Ergänzungen, Änderungen nicht zu verzeichnen sind, dürfte dieser Hinweis genügen.

Die Tatsache, daß die beiden Bändchen nach so kurzer Zeit in neuer Auflage vorliegen, ist ein Beweis dafür, daß die Sammlung eine Lücke im pharmazeutischen Schrifttum ausgefüllt hat. R. Fresenius.

Pharmazeutische Präparate. Über pharmazeutische Eisenpräparate und die Bestimmung des Eisens berichtet G. Dultz[3]), wobei er das Eisen stufenphotometrisch bestimmt. Man benutzt dazu am besten die komplexe Verbindung des Eisens mit Phenanthrolin, die aber nur mit dem zweiwertigen Eisen entsteht, und da die früher vorgeschlagenen Reduktionsmittel, wie z. B. das von L. Heilmeyer und K. Plötner[4]) benutzte Hydrochinon, in Eisenpräparaten mit verschiedenen organischen Substanzen Eigenfärbungen hervorrufen, so benutzt Dultz mit Erfolg die Ascorbinsäure. Diese besitzt ein Reduktionsäquivalent von 88, doch ist es besser, einen Überschuß davon anzuwenden, um eine vollständige Reduktion zu erreichen. Da die Farbintensität der Phenanthrolin-Eisenverbindung bei einem p_H-Wert unter 3 nachläßt, benutzt Dultz einen Essigsäurepuffer vom p_H-Wert 4,98, der durch Auflösen von 42 *g* NaOH in 115 *ccm* 80%iger Essigsäure und Auffüllen mit Wasser zum Liter hergestellt wird. Eine Richtkurve stellt man sich durch Messung der Absorptionswerte von Lösungen bekannten Eisengehaltes her. Dultz benutzt dazu eine EisenII-ammoniumchlorid-

[1]) Erste Auflage vgl. diese Ztschrft. **118**, 238 (1939/40). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 461 (1940). — [3]) Pharm. Zentralhalle **81**, 37 (1940). — [4]) Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit. Jena (1937).

lösung mit einem Eisengehalt von 10,6 *mg* in 100 *ccm*, von der Verdünnungen hergestellt werden. 1—10 *ccm* der betreffenden Lösung gibt man in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen, setzt 20 *ccm* der Acetatpufferlösung und von einer 1%igen o-Phenanthrolinchloridlösung hinzu, die mit wenigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Man füllt mit Wasser auf und läßt 15 Min. stehen. Unter Gegenschaltung einer mit destilliertem Wasser gefüllten Küvette und Anwendung des Filters S 50 photometriert man bei einer Schichtdicke von 5 *mm*.

Die dabei erhaltenen Werte zeigt nachfolgende Tabelle I:

Tabelle I.

Einwage Fe γ	Durchlässigkeit in %	Extinktion
100	82,2	0,085
212	67,9	0,172
318	53,8	0,271
424	43,0	0,367
530	34,5	0,462
636	28,0	0,553
742	22,5	0,649
848	18,0	0,745
954	14,5	0,839
1060	10,2	0,991

Zur Messung von FeIII wurde eine Lösung von 0,8841 *g* EisenIII-ammoniumchlorid auf 1000 *ccm* Wasser benutzt. 2—10 *ccm* dieser Lösung wurden im 100 *ccm*-Meßkolben mit 20 *ccm* Acetat-Pufferlösung und mit 1 *ccm* 2%iger Ascorbinsäurelösung versetzt; dann gab man noch 3 *ccm* einer 1%igen Phenanthrolinhydrochloridlösung hinzu und füllte die Lösung nach 15 Min. mit Wasser zur Marke auf.

Die Meßergebnisse zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

ccm	Durchlässigkeit %	Extinktion	Fe in *mg*	Fehler %
2	70	0,164	0,2014	0,7
3	54,5	0,264	0,3021	0,7
4	44	0,357	0,4081	2
5	35	0,456	0,5247	3,8
6	29,5	0,530	0,6095	1,6
7	23,5	0,629	0,7208	2,9
8	18,5	0,733	0,8327	4
9	15,2	0,825	0,9387	4,3
10	11,2	0,951	—	—

Zur Prüfung von Eisen-Eiweißverbindungen, wie Liq. ferri peptonati c. mangano, dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein, verascht und glüht den Rückstand; dann löst man ihn auf dem Wasserbad in 2 *ccm* Salzsäure, gibt die Lösung in einen Meßkolben und behandelt sie weiter wie oben gesagt.

Präparate, die Ferr. oxyd. c. sacch. enthalten, wie Liq. ferri oxydati oder Tinct. ferri aromatica comp., gibt man direkt in einen 100 *ccm*-Meßkolben und erwärmt sie auf dem Wasserbade mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung des Eisens. Dann neutralisiert man mit Natronlauge und verfährt weiter wie gesagt.

Präparate, die das Eisen in Ionenform enthalten, wie Sir. ferri chlor. und Liq. Calcii lactici c. ferro, können direkt zur Messung benutzt werden. Die gefundenen Werte stimmen mit den auf jodometrischem Wege erhaltenen gut überein, die Fehlergrenze beträgt dabei nicht mehr als ± 5%.

Durch eine größere Reihe von Messungen wurde die Methode auch auf ihre Eignung zur Trennung des zwei- und dreiwertigen Eisens geprüft, indem Mischungen der oben genannten Stammlösungen zunächst ohne Reduktion und dann nach der Reduktion mit Ascorbinsäure gemessen wurden. Aus Versuchen, die hauptsächlich mit EisenII-chloridsirupen (zu deren Herstellung eine genaue Vorschrift und Arbeitsweise in der Arbeit gegeben wird) ausgeführt wurden, war zu ersehen, daß sich Gehalte des zweiwertigen Eisens an dreiwertigem von 4—5% noch gut bestimmen lassen, während kleinere Gehalte an EisenIII in EisenII nicht mehr zuverlässig erkennbar sind. Derartig kleine Mengen EisenIII neben EisenII lassen sich am besten nach der Titanchloridmethode[1]) oder nach der Methode von L. Szebellédy[2]) bestimmen. Zur qualitativen Bestimmung eignet sich ja die Rhodanidmethode, doch muß man zum Ausschütteln peroxydfreien Äther (Narkoseäther) verwenden.

Verschiedene Erfahrungen bei der Untersuchung von Arzneimitteln teilt W. Awe[3]) mit und gibt auf Grund dieser Erfahrungen verschiedene Vorschläge zur Untersuchung bekannt. Beim Atophan (2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure) macht Awe darauf aufmerksam, daß dessen Beschreibung im DAB VI, wo es als gelblich-weißes Pulver bezeichnet und der Schmelzpunkt zwischen 208 und 213° angegeben wird, doch zu ungenau ist. Awe schlägt hierfür folgende Fassung vor: „2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure (Atophan) krystallisiert in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 212– 213°. Die Nadeln sind geruchlos und schmecken bitter."

Auch die Forderung des DAB VI betreffs der Löslichkeit des Präparates wäre wie folgt zu ändern: „0.2 *g* 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, mit 5 *ccm* Wasser angerührt, müssen sich nach Zusatz von 10 Tropfen 2 n-Natronlauge völlig lösen. Diese muß klar und farblos sein; in dieser Lösung erzeugen 5 *ccm* 2 n-Salzsäure eine fast farblose Fällung, die sich

[1]) F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 606 (1923). — [2]) Ber. Ungar. Pharm. Ges. **12**, 458 (1936); vgl. diese Ztschrft. **115**, 80 (1938/39). — [3]) Pharm. Zentralhalle **81**, 181, 193 (1940).

beim Erwärmen löst. Beim Erkalten erstarrt die schwach gelbe Lösung zu einem dicken Brei weißer oder schwach gelblich gefärbter Nädelchen". Und zur Löslichkeit in Schwefelsäure schlägt Awe vor: „0,1 *g* 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure löst sich beim Aufstreuen auf 2 *ccm* Schwefelsäure unter Gelbfärbung der Lösung sofort völlig auf. Beim vorsichtigen Eingießen der Schwefelsäurelösung in 10 *ccm* Wasser wird die Lösung farblos oder fast farblos. Beim Erkalten, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, scheidet sich ein hellgelber oder grünlichgelber, fein krystallisierter Niederschlag aus". Die vom Kommentar zum DAB VI angeführten Fällungsreaktionen mit Silbernitrat, Bleiacetat und Kupfersulfat lehnt Awe als zwecklos ab und schlägt dafür die von R. Boehm und K. Bournot[1]) vorgeschlagene Prüfung mit Kalilauge vor, bei der beim Erwärmen kein Geruch nach Isonitril oder Benzaldehyd auftreten darf. Die vorgeschlagenen Forderungen gelten sinngemäß auch für den Methylester der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure (Novatophan).

Ferner schlägt Awe zur Untersuchung und zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Papaverinhydrochlorid vor, die Fällung nicht mit Natriumacetat, wie es das DAB VI vorschreibt, sondern mit Ammoniak auszuführen, da man dabei schönere Krystallnadeln erhält. Dazu schlägt Awe folgende Vorschrift vor: „Verdünnt man 1 *ccm* der Lösung von 0,1 *g* Papaverinhydrochlorid in 5 *ccm* Wasser (1 + 49) mit 4 *ccm* Wasser, setzt 5 Tropfen 10%ige Ammoniakflüssigkeit zu und schüttelt gut um, so entsteht ein weißer Niederschlag. Gibt man zu dieser Mischung 1 *ccm* Alkohol und erwärmt kurze Zeit, bis sich der Niederschlag gelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten längere oder kürzere farblose Krystallnadeln aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator während 24 Stdn. den Schmelzpunkt 146—147° aufweisen müssen".

Statt Äthylalkohol läßt sich auch Isopropylalkohol oder Methylalkohol verwenden; ein Zusatz von 15 Tropfen Methylalkohol ergab die besten Krystalle.

Eine Reaktion zur Charakterisierung des Papaverins, mit der sich unter der Quarzlampe noch 1 γ nachweisen läßt, hat Awe schon früher[2]) zur Aufnahme in das DAB vorgeschlagen. Zu deren Ausführung löst man einige Krystalle (0,005 *g*) der Base oder eines Salzes in einem Mikroreagensglas von 5 *cm* Höhe und 1 *cm* Weite in 1 *ccm* Essigsäureanhydrid durch Erwärmen bis zum schwachen Sieden. Zur heißen Lösung gibt man 0,5 *ccm* einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid (1 + 5) hinzu und erhitzt nochmals zum Sieden. Dabei färbt sich die Flüssigkeit gelbgrün mit starker Fluorescenz, welch letztere noch stärker auftritt, wenn man die Flüssigkeit mit 2 *ccm* Eisessig mischt und nach dem Erkalten vorsichtig in 10 *ccm* Wasser eingießt. Diese Reaktion dient zur Erkennung von Papaverin und dem ebenso reagierenden Perparin in pharmazeutischen Spezialitäten. Zur Aufnahme in das DAB empfiehlt Awe auch noch die Reinheitsprüfung der schweizer-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 1570 (1915). — [2]) Pharm. Zentralhalle **77**, 157 (1936).

ischen Pharmakopöe: „0,5 *g* Papaverinhydrochlorid müssen sich in 7,5 *ccm* Chloroform völlig lösen (anorganische Salze, Morphin- und Kodeinhydrochlorid)."

Für die Methoden der Alkaloidbestimmungen des DAB VI in Extrakten, Tinkturen usw. schlägt Awe vor, bei der Alkalisierung der Lösungen stets die Prüfung mit Lackmuspapier zur Kontrolle einer genügenden Alkalisierung vorzuschreiben.

Da bei der Extraktion von Cortex Chinae ein Säurezusatz vom DAB VI verlangt wird, wäre ein solcher auch, analog der schweizerischen Pharmakopöe, bei Cortex Granati zu verlangen.

Awe macht auch noch darauf aufmerksam, daß bei der Alkaloidbestimmung von Cort. Chinae, Tinct. Chinae comp. und Extr. Chinae spirituos. Natronlauge zur Alkalisierung, bei Extr. Chinae fluid. aber Kalilauge, die sonst nie dazu gebraucht wird, vom DAB VI vorgeschrieben wird. Auch wirft Awe die Frage auf, warum das DAB VI bei der Bestimmung der Alkaloidgehalte von Extr. Strychni und Tinct. Strychni außer Natriumcarbonat noch Natronlauge zusetzen läßt, da die vorher angewendete Menge Schwefelsäure doch durch einen größeren Zusatz Natriumcarbonat gebunden werden kann.

Bei der Bestimmung der Alkaloide in Chinatinktur soll sich nach H. Wojahn und K. Erdelmeyer[1]) am besten Ameisensäure bewähren.

E. Vogel und J. Eubel[2]) haben die Methoden des DAB VI, der Pharmakopoea Helvetica V und diejenige nach G. Fromme und L. Panchaud[3]) zur Alkaloidbestimmung in Cortex Chinae nachgeprüft und miteinander verglichen. Sie fanden, daß alle diese Methoden keine untereinander vergleichbaren Werte geben, was sie auf die starke Streuung und die Verteilungsverhältnisse zwischen Droge zu wäßriger Phase, Droge zu Chloroform-Äther-Phase und auf einen zu geringen Zusatz von Natronlauge zurückführen. Sie haben daher die Methoden im Sinne von Wojahn und Erdelmeyer (a. a. O.) modifiziert und so vergleichbare Ergebnisse erhalten, wobei nach ihrer Ansicht der Methode der Pharmakopoea Helvetica in der angegebenen Modifikation der Vorzug zu geben ist.

Vogel und Eubel geben dazu die nachfolgende Gegenüberstellung:

I. DAB VI	Original	Modifizierte Methode
Droge	2 *g*	2 *g*
Säure	1 *g* Salzsäure, 25%ig	2,5 *ccm* Ameisensäure
Natronlauge	5 *g* 15%ig	3,5 *ccm* 30%ig 25%ig
Wasser	5 *ccm*	10 *ccm*
Chloroform	15 *g*	30 *g*
Äther	25 *g*	50 *g*
Erwärmen auf dem Wasserbad	10 Min.	30 Min.
Traganth	1 *g*	1 *g*

[1]) Deutsche Apoth.-Ztg. **54**, 226 (1939); H. Wojahn, Deutsche Apoth.-Ztg. **54**, 1224 (1939). — [2]) Pharm. Zentralhalle **81**, 397 (1940). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **60**, 139 (1921).

II. Pharm. Helvetica V	Original	Modifizierte Methode
Droge	1,25 *g*	1,25 *g*
Säure	7 *ccm* 2 n-Salzsäure	2,5 *ccm* Ameisensäure
Natronlauge	4 *g* 30%	4 *g* 30%ig 25%ig
Wasser	10 *ccm*	15 *ccm*
Chloroform	20 *g*	20 *g*
Äther	40 *g*	40 *g*
Erwärmen auf dem Wasserbad	30 Min.	30 Min.
Traganth	1 *g*	1 *g*
III. Fromme-Panchaud		
Droge	2,5 *g*	2,5 *g*
Säure	2,5 *ccm* Salzsäure 25%ig	2,5 *ccm* Ameisensäure
Natronlauge	5 *ccm* 15%ig	5 *ccm* 30%ig 25%ig
Wasser	20 *g*	20 *g*
Chloroform	25 *g*	25 *g*
Äther	50 *g*	50 *g*
Erwärmen auf dem Wasserbad	10 Min.	30 Min.
Traganth	1,5 *g*	1,5 *g*

Die Endtitration erfolgte stets nach Zugabe von 50 *ccm* Wasser.

Bei der Bestimmung von Belladonna-Extrakt in Arzneizubereitungen hat R. Eckert[1]) die Erfahrung gemacht, daß der Gehalt an Alkaloiden bei verschiedenen Mischungen, die sowohl in Pulverform als auch als Tabletten aufbewahrt werden, aus verschiedenen Gründen mit der Zeit zurückgeht. Nun verlangt das Deutsche Arzneibuch bei Belladonna-Extrakt einen Gehalt von 1,5% an Alkaloiden, berechnet als Hyoscyamin. Nach der vom DAB VI gegebenen Vorschrift ist der Alkaloidgehalt titrimetrisch zu bestimmen, und da der Extraktgehalt, besonders bei Zubereitungen in Tabletten, ein sehr geringer ist, so liegt schon allein darin eine große Fehlerquelle. Wenn in einer Tablette 0,015 *g* des Extraktes enthalten sind, so würden dieser Menge 0,000225 *g* Hyoscyamin entsprechen, die wiederum zur Absättigung 0,0077 *ccm* 0,1 n-Säure erforderten, deren zehnfache Menge entspräche aber 1,5 Tropfen.

Die Anwendung von 0,01 n-Säure ist aber insofern unzweckmäßig, als der Umschlag des vorgeschriebenen Indikators Methylrot von Rot nach Gelb durch eine zu lange Zone von Orange hindurchgeht, wodurch die Ergebnisse schwankend werden. Eckert schlägt deshalb die Anwendung eines Mischindikators, bestehend aus einem Gemisch von Methylrot und Methylenblaulösung[2]), vor. Zur Bestimmung nimmt man 10 -15 Tabletten oder soviel einer Belladonna-Extrakt-Zubereitung, die etwa 0,003—0,004 *g*

[1]) Pharm. Zentralhalle **81**, 373 (1940). — [2]) M. G. Mellon und J. Tigelaar, Journ. Americ. pharm. Assoc. **21**, 672 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 468 (1933).

Hyoscyamin entspricht, und feuchtet diese in einer Glasstöpselflasche mit 20 *g* Wasser an. Man wägt genau 80 *g* Chloroform in die Flasche, schüttelt gut um und setzt noch 8—10 Tropfen Ammoniak hinzu. Nach kräftigem Umschütteln stellt man die Mischung auf 30 Min. beiseite und wiederholt in dieser Zeit mehrfach das Umschütteln. Danach setzt man 4—5 *g* Traganth hinzu und schüttelt ½ Min. lang kräftig, läßt darauf einige Minuten lang stehen und wägt dann aus der Flasche genau 50—60 *g* Chloroform in einen Kolben ab. Man destilliert das Chloroform ab und erhitzt den Kolben so lange, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr vorhanden ist. Den Rückstand löst man in wenig Alkohol, gibt 5 *ccm* 0,01 n-Salzsäure und 25 *ccm* Wasser hinzu und titriert mit 0,01 n-Lauge zurück. Als Indikator nimmt man 3 Tropfen Methylrotlösung und einen Tropfen einer 0,1%igen Methylenblaulösung, wobei der Farbumschlag von Violett nach Grün scharf zu erkennen ist. Man titriert, bis der erste grünliche Farbstich erkennbar ist. 1 *ccm* 0,01 n-Säure entspricht 0,002892 *g* Hyoscyamin. Bei dieser Arbeitsweise erhält man sehr gut übereinstimmende Werte. Für die vom DAB VI vorgeschriebene Vitalische Reaktion wird deren Verbesserung nach Ch. Morin[1]) vorgeschlagen. Danach löst man den Rückstand in 10 *ccm* wasserfreiem Aceton und setzt tropfenweise eine 10%ige Lösung von Ätzkali in Methylakohol hinzu. Je nach der Menge Hyoscyamin tritt eine tief violette bis deutlich altrosa Färbung auf. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Pflanzenphysiologie. Über Nachweis und Bestimmung von Magnesium in Pflanzen gibt N. D. Costeanu[2]) folgende Vorschrift: Man stellt zunächst durch Auflösen von 0,5 *g* reinsten Magnesiums in einer Porzellanschale in verdünnter Salzsäure eine Lösung her, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, löst in Wasser und verdünnt zu 500 *ccm*, so daß 1 *ccm* der Lösung 1 *mg* Magnesium enthält. Aus dieser Lösung stellt man durch Verdünnen Lösungen her, die 0,5, 0,02, 0,01, 0,005, 0,001 *mg* Mg im Kubikzentimeter enthalten. Da das zu diesen Prüfungen zu verwendende Papier kein Magnesium enthalten darf, so darf Filtrierpapier, das meist Mg-haltig ist, nicht benutzt werden; man hat vielmehr Glanzpapier, das Wasser nicht aufsaugt, zu verwenden. Auf einen Streifen solchen Papiers läßt man mittels eines feinen Tropfröhrchens je einen kleinen Tropfen der sechs Vergleichslösungen auftropfen und gibt dann zu jedem dieser Tropfen je 1 Tropfen einer 10%igen Kaliumjodidlösung und dann wieder je 1 Tropfen einer Natriumhypobromitlösung, die man durch Mischen von Brom mit Natronlauge bis zur Bildung einer dunkelgelben Lösung erhält. Man trägt Sorge, daß die Tropfen möglichst rund bleiben, ohne sich an einer Stelle seitlich auszubreiten. Die farblosen Tropfen der $MgCl_2$ und KJ enthaltenden

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8] **23**, 545 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 383 (1937). — [2]) Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **4**, 358 (1937).

Lösung färben sich sofort beim Zufügen der Natriumhypobromitlösung, weil sich hier ein kleiner rötlicher Niederschlag bildet. Die Intensität der Färbung und der Fällung wechselt bei den einzelnen Tropfen je nach der Verdünnung und man erhält so eine charakteristische Vergleichsreihe von Tropfen, die sich gut voneinander unterscheiden und so auf den Magnesiumgehalt schließen lassen. Um nun in einer Pflanze den Magnesiumgehalt zu bestimmen, hat man eine bestimmte Menge des Untersuchungsobjektes zu veraschen, die Aschenlösung zu bestimmtem Volumen zu verdünnen, gut zu mischen, und 1 Tropfen dieser Lösung ebenso wie die beschriebenen Vergleichslösungen auf einem gleichen Glanzpapierstreifen mit je 1 Tropfen 10%iger Kaliumjodidlösung und der Natriumhypobromitlösung zu versetzen. Nun sucht man nach Eintreten der Reaktion aus der unmittelbar vorher hergestellten Reihe der Vergleichstropfen einen damit übereinstimmenden Vergleichstropfen auf; dieser zeigt dann die Konzentration an Magnesium in der untersuchten Lösung an. — Die Vergleichslösung ist nur 10—20 Min. zu gebrauchen; die rötlich gefärbten Tropfen werden schwachgelb und hierauf farblos. Die Entfärbung geht um so rascher vor sich, je kleiner die Konzentration ist. Die zu untersuchende Pflanzenasche ist vorher von störenden anorganischen Fremdelementen nach den Regeln der quantitativen Analyse zu befreien.

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Chlorid in Pflanzen beschreiben A. G. Šestakov und A. P. Kačeev[1]): Man wägt je nach Chloridgehalt 0,5—5 *g* des lufttrocknen Pflanzenmaterials ab, bringt es in einen konischen oder Erlenmeyerkolben von 200 bis 250 *ccm* Inhalt, übergießt mit 20—30 *ccm* Salpetersäure (D 1,42), gibt unmittelbar darauf zu dem Muster noch 30—35 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, so daß ein Silbernitratüberschuß vorhanden ist, und zwar etwa das Doppelte der Menge, die zur Bindung des Gesamtchloridgehaltes nötig ist, und stellt den Kolben samt Inhalt für 30—45 Min. in ein kochendes Wasserbad. Während dieser Zeit hat man die Pflanzenmasse in der Lösung von Salpetersäure und Silbernitrat drei- oder viermal mittels eines Glasstabes sorgfältig durchzurühren. Nach dem Erhitzen nimmt man den Kolben vom siedenden Wasserbad weg, filtriert die Lösung durch ein gewöhnliches Filter in einen 250 *ccm*-Meßkolben und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit destilliertem Wasser, das schwach mit wenigen Tropfen durchaus chloridfreier konz. Salpetersäure angesäuert ist, bis jegliche Reaktion auf Silbernitrat verschwunden ist. Nach dem Abkühlen der Lösung füllt man im Meßkolben zur Marke auf, entnimmt dann dem Meßkolben zwei Anteile zu je 100 *ccm*, bringt sie in zwei Kolben von 250—400 *ccm* Inhalt und titriert den Silbernitratgehalt mit 0,1 oder 0,01 n-Ammoniumrhodanidlösung in Gegenwart von 1—2 *ccm* Ammoniumeisenalaunlösung als Indikator. Bei der Titration des Silbernitrats mit Ammoniumrhodanid muß man 1—2 *ccm* Äther zu dem Filtrat geben, um die Fällung des Silberrhodanids zu beschleunigen. Man bezieht dann die Ergebnisse der Titration auf das Gesamtvolumen

[1]) Compt. rend. Doklady (russ.) **17**, 39 (1937).

des Filtrates. Die Differenz zwischen der für die Bestimmung angewendeten Silbernitratmenge und der durch die Titration gefundenen Menge zeigt die Menge des durch Chlorid gebundenen Silbernitrats an. Man berechnet alsdann den Prozentgehalt an Chlorid.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des ständigen Welkpunktes und zur Freilandbestimmung des Zusammenhanges zwischen Bodenfeuchtigkeit und Welkpunkt bespricht G. J. Bouyoucos[1]). Prinzip der Methode ist, daß an oder über dem Welkpunkt das Bodenfeuchtigkeitshäutchen dick genug ist, die Erdteilchen und -körnchen, wenn man sie schwach zusammendrückt, zusammenhängend zu machen; unter dem Welkpunkt wird das Feuchtigkeitshäutchen zu dünn und unzusammenhängend und wird mit so großen Anziehungskräften gehalten, daß eine solche Adhäsion, ein solches Zusammenhaften der Teilchen, nicht statthat. Der Wechsel in der Beschaffenheit des Feuchtigkeitshäutchens geht innerhalb sehr enger Grenzen im gesamten Feuchtigkeitsbereich vor sich und ist so ausgesprochen, daß eine Bestimmung des Welkpunktes nach dieser Methode eine ziemlich genaue ist.

Verfahren. Zur Ausführung ist erforderlich: a) ein geeigneter kleiner Blattspatel; b) eine Platte, mit Emailfarbe überzogen, gewachst oder geölt und poliert, so daß die Erde nicht daran haftet; c) ein mittleres 2 *mm*-Maschensieb; d) ein Fläschchen Methanol, dessen Hals weit genug ist, daß man den Spatel hineintauchen kann; e) ein auf 284 *ccm* geeichtes Gefäß mit Deckel; f) ein Öltuch von etwa 30 *ccm* im Geviert; g) eine mittlere Pfanne für die Erde; h) eine 10 *ccm*-Pipette. Man kann zwei Verfahren bei der Methode aufeinander folgen lassen, indem man erstens ermittelt, ob die Feuchtigkeit unter Freilandbedingungen an, über oder unter dem Welkpunkt ist oder indem man zweitens den Welkpunkt selbst ermittelt. Zur ersteren Bestimmung nimmt man eine Probe des zu untersuchenden Bodens, siebt sie rasch auf das Öltuch, mischt durch und füllt in das Meßgefäß. Man nimmt dann mittels des kleinen Spatels 1,5—2 *g* des Bodens und bringt diese Probe auf die Platte in Gestalt eines länglichen Berges oder länglichen, sanft auf den Seiten, aber nicht an den Enden zurechtgeschobenen Haufens, so daß das Ganze so breit wie die Spatelklinge und etwa 0.5 *cm* hoch ist. Wenn die Erde nicht sehr naß ist, taucht man den Spatel in den Alkohol, schleudert ihn zweimal heftig, um etwaigen Alkoholüberschuß abzuschleudern, drückt ihn leicht gegen das Erdhäufchen und hebt ihn rasch ab. Ist nun die Bodenfeuchtigkeit an oder über dem Welkpunkt, so kleben die Erdpartikel aneinander und an dem Spatel und können als eine gepreßte Erdmasse oder -stange abgehoben werden; ist aber der Feuchtigkeitsgehalt unter dem Welkpunkt, so hängen die Erdteilchen weder zusammen, noch bleiben sie am Spatel hängen. Ist der Boden sehr naß, so wird er ohne Alkohol besser am Spatel haften bleiben als mit ihm. — Zur Bestimmung des Welkpunktes selbst im Laboratorium mittels dieser Kohäsionsmethode verfährt man wie folgt: Man wägt etwa 50 *g* eines lufttrocknen

[1]) Soil Sci. **45**, 47 (1938).

Bodens ab und bringt ihn in eine mittlere Bodenpfanne, fügt eine gemessene Menge Wasser hinzu, mischt mit der Hand, siebt ab, mischt wieder, bringt in das Meßgefäß, das man zudeckt, so daß die Probe kein Wasser verlieren kann. Man unterwirft dann das Muster der oben geschilderten Klebeprobe. Verläuft die Prüfung negativ, d. h. haften die Erdteilchen nicht aneinander und am Spatel, so gibt man mehr Wasser zu und mischt gut durch. Das Zugeben und Mischen setzt man bis zum positiven Ergebnis fort und bestimmt an diesem Punkt die Gesamtfeuchtigkeit in gewöhnlicher Weise; dieser Feuchtigkeitsgehalt entspricht dann dem Welkpunkt des Bodens. Der Verfasser gibt sehr ausführliche Anweisungen für die verschiedensten Bodenarten vom Sand (mit 2% Wasser beim Welkpunkt) bis zum Lehm (mit 20% Wasser beim Welkpunkt), bringt Schaulinien über sonstiges physikalisches Verhalten und Vergleiche mit anderen Methoden der direkten Bestimmung und der Dilatometermethode, aus denen hervorgeht, daß die Ergebnisse sehr gute Übereinstimmung zeigen und die Adhäsionsmethode den Welkpunkt mit großer Empfindlichkeit anzeigt.

Über Boden- und Pflanzengewebeprüfungen auf Spurenelemente berichtet M. F. Morgan[1]) und teilt neuere Versuche mit seinen Schnellmethoden mit. Die Prüfung auf Magnesium gibt befriedigende Werte und hat deshalb keine Änderung erfahren. Die Manganprobe wird insofern verschärft, als bei negativem Ausfall zum Testobjekt 2 Tropfen gesättigter Kaliumperjodatlösung zugegeben werden. Tritt nach 2 Min. noch keine Blaufärbung ein, so ist der Boden ausgesprochen manganarm. Zur Prüfung auf Eisen versetzt man 10 Tropfen des Bodenauszugs mit 3 Tropfen 38%iger Salzsäure und 1 Tropfen 15%iger Kaliumrhodanidlösung: Eine nach 1 Min. auftretende schwache Rotfärbung zeigt $^1/_{10000}$, eine dunkelrote Färbung $^1/_{1000}$ und eine tiefe Rotbraunfärbung $^1/_{200}$ % aktives Eisen im Boden an. Zur Borbestimmung zieht man einen Teelöffel voll Boden mit 10 *ccm* Lösungsmittel aus. 10 Tropfen Extrakt verrührt man mit 2 Tropfen alkoholischer 0,5%iger Curcuminlösung und 10 Tropfen einer Mischung aus 70 *ccm* 85%iger Phosphorsäure und 30 *ccm* konz. Schwefelsäure. Eine klare goldgelbe Färbung ist negativ, eine schwache Rötung zeigt $^1/_{5000}$, eine tiefe Rotfärbung $^1/_{2000}$ % Bor an. Zur Kupferprobe versetzt man 10 Tropfen Bodenextrakt mit 2 Tropfen alkoholischer 5%iger α-Benzoinaminlösung. Eine Spur einer Grüngelbfärbung zeigt $^1/_{5000}$, eine helle Grünfärbung $^1/_{2000}$, eine Apfelgrünfärbung $^1/_{1000}$ % Kupfer an. Zur Prüfung auf Zink dient eine Lösung von 0,0804 *g* Kobalt II-chlorid in 100 *ccm* 0,5 n-Salzsäure (I) und eine Lösung von 8 *g* Quecksilberchlorid und 9 *g* Ammoniumrhodanid in 100 *ccm* Wasser (II): 10 Tropfen Bodenextrakt versetzt man mit 4 Tropfen I und 10 Tropfen II und nach 2 Min. mit 20 Tropfen Äthyläther. Eine nach 10 Min. auftretende blaue Zone zeigt $^1/_{1000}$, ein blauer Niederschlag $^1/_{400}$ % Zink an. K. Fresenius.

[1]) Proc. Soil. Sci. Soc. America **1**, 255 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**. I, 1840 (1939).

Die colorimetrische Bestimmung von Fluor in einfachen und komplexen Fluoriden mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes.

Von

F. Richter.

Veröffentlichung aus dem chem. Laboratorium der Fa. „Agil-Chemie", Berlin-Oberschöneweide.

[Eingegangen am 1. April 1942.]

I. Teil.

Die von J. H. de Boer[1]) eingeführte und in der jetzigen Form u. a. von F. Feigl[2]) beschriebene Reaktion zum Nachweis von Fluor mit Zirkon-Alizarin-Farblack beruht bekanntlich darauf, daß der rotviolette Farblack in Gegenwart von Fluor (sowohl als einfaches als auch als komplexes Fluorid vorliegend) unter Bildung des sehr beständigen Zirkonfluorids (ZrF_6) zerstört wird; dabei tritt die für diese Reaktion typische Gelbfärbung des freigemachten Alizarins auf. J. H. de Boer und J. Basart[3]) haben diese Reaktion auch für die quantitative Bestimmung des Fluors ausgewertet, indem sie die Fluoride mit überschüssigem Zirkonsalz in Lösung brachten und dann das überschüssige Zirkon in Gegenwart von Alizarin mit Kaliumfluoridlösung zurücktitrierten. Praktisch hat sich dieses Verfahren nicht recht einführen können. Die Verfasser geben selbst an, daß die Genauigkeit der Analyse nicht sehr hoch zu bewerten ist, und empfehlen das Verfahren hauptsächlich für unlösliche oder komplexe Fluoride wegen des eleganten Aufschlußverfahrens mit Zirkonsalzlösung. Die Ungenauigkeit ist in erster Linie in der fehlerhaften Endpunktsbestimmung der Titration zu suchen, die nach eigenen Angaben der Verfasser stark von der persönlichen Augenempfindlichkeit abhängig ist. W. D. Treadwell und A. Köhl[4]) erwähnen hierzu, daß die wirkliche Ursache wohl in der Hydrolyse der Zirkonsalzlösung und der damit verbundenen zu langsamen Einstellung der Farbe in der Nähe des Endpunktes zu suchen sei.

[1]) Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vgl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926). Siehe hierzu auch F. Pavelka, Mikrochemie **6**, 149 (1927); I. Stone, Journ. Chem. Educat. **8**, 347 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2367 (1931). — [2]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 292 (1938) oder Mikrochemie **7**, 13 (1925). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 213 (1926); vgl. diese Ztschrft. **69**, 355 (1926). — [4]) Helv. Chim. Acta **8**, 500 (1925); vgl. diese Ztschrft. **68**, 252 (1926).

Tatsächlich ist die Reaktion viel zu träge, als daß man sie auf diesem Wege als Indikatorreaktion einwandfrei anwenden könnte. [So läßt z. B. W. D. Hayes[1]) bei der Fluoridbestimmung im Wasser die mit Farblack versetzten Fluorlösungen erst 18 Stdn. stehen, ehe sie zur Farbmessung gelangen.]

Allerdings haben H. H. Willard und O. B. Winter[2]) bei dem von ihnen beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Fluor (durch Titration mit Thoriumnitrat) den Zirkon-Alizarin-Farblack als Indikator mit Erfolg angewendet. Immerhin ist auch hier ein Farbumschlag nur schwer und bei guter Übung richtig zu erkennen. Außerdem handelt es sich bei dem genannten Verfahren ausschließlich um die Bestimmung geringer Fluormengen; die gleiche Titration, auf größere Fluorgehalte angewendet, ergibt die gleichen Schwierigkeiten wie bereits bei der Methode von J. H. de Boer und J. Basart angeführt.

Ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Fluor, das die Zirkon-Farblackreaktion als Indikatorreaktion verwendet, ist also von vornherein in seiner Genauigkeit stark begrenzt, gleichgültig in welcher Form die Analyse angewendet wird. Um die Reaktion quantitativ überhaupt auszuwerten, war also ein näheres Studium des Reaktionsverlaufes erforderlich.

Es muß hier vorausgeschickt werden, daß die hierzu in der Folge gemachten Ausführungen sich nur auf die äußeren Reaktionserscheinungen beschränken konnten, soweit sie zur Ausarbeitung eines exakten Verfahrens zur quantitativen Fluorbestimmung erforderlich waren. Einem Einblick in den eigentlichen Reaktionsverlauf steht leider die Tatsache im Wege, daß die Konstitution des roten Farbkomplexes bisher noch nicht sichergestellt ist.

Aus diesem Grunde fehlt deshalb wohl auch in der einschlägigen Literatur ein Hinweis auf die konkreten Konzentrationsverhältnisse zur Herstellung eines klaren und beständigen Farblacks; die angeführten Rezepte sind wohl rein empirisch ermittelt worden. Da für die vorliegende Arbeit aber die Herstellung eines klaren — und vor allem längere Zeit konstanten — Farblacks Voraussetzung war, mußte auch diese Frage geklärt werden.

F. Feigl[3]) gibt in seinem Buch z. B. ein Rezept an, bei dem der Farblack aus Zirkonnitrat hergestellt wird. Dieser Farblack, der Alizarin und Zirkon in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,04 enthält, zeigt nach längerem Stehen einen starken rotbraunen, flockigen Niederschlag. Diese Niederschlagsbildung beruht auf einer zu geringen Zirkonkonzentration. Der (kolloidal gelöste) Farblack bleibt nur klar bei einem bestimmten

[1]) Southwest Water Works Journ. **21**, 21 (1939); vgl. diese Ztschrft. **121**, 267 (1941). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [3]) a. a. O., S. 295.

Zirkonüberschuß. Wie später näher begründet wird, ist das richtige Verhältnis für einen konstanten und klaren Farblack etwa 1:3 (Gewichtsverhältnis Alizarin:Zirkon).

Die Verwendung eines Farblackes aus Zirkonnitrat ist übrigens für die quantitative Bestimmung von Fluor nicht angängig. In salzsaurer Lösung wird mit dem Nitrat freies Chlor gebildet, das u. U. das gesamte Alizarin zerstört. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man einen solchen Farblack mit Salzsäure erwärmt: die anfangs noch zu erkennende Gelbfärbung verschwindet fast restlos nach kurzem Aufkochen. Die in der Folge gemachten Versuche sind deshalb mit Farblacken aus Zirkonchlorid durchgeführt worden. Ein solcher Farblack ist wie folgt hergestellt worden:

Farblack I: 17 *g* Zirkonhydroxyd (rein, gepulvert) werden in einem geeigneten Kolben mit 170 *ccm* Salzsäure und 700 *ccm* Wasser etwa 5 Min. lang kräftig gekocht. Man filtriert die heiße Lösung sofort über ein trockenes Faltenfilter und spült mit etwa 100 *ccm* heißem Wasser nach, ohne das Filter weiter auszuwaschen. (Der erste Filterdurchlauf ist meist etwas trübe, was aber unberücksichtigt bleiben kann.) Die filtrierte Lösung verdünnt man mit Wasser auf 7 Liter. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 4,2 *g* alizarin-3-sulfosaurem Natrium in etwa 500 *ccm* heißem Wasser und schüttelt kräftig durch. Den so erhaltenen Farblack verteilt man auf mehrere Erlenmeyerkolben und kocht ihn kräftig etwa 5 Min. lang. Der kalte Farblack wird mit Wasser auf 10 Liter verdünnt.

Dieser Lack wird zunächst etwa 14 Tage lang ruhig gelagert. Während dieser Zeit setzen sich die ursprüngliche geringe Trübung der Zirkonlösung und die Verunreinigungen des Alizarins ab. Nach der Lagerung (die beliebig lange ausgedehnt werden kann) gießt man von dem geringen Bodensatz in die Vorratsflasche ab. Der Lack ist so unbegrenzt haltbar und konstant.

Mit diesem Farblack wurden die folgenden Vorversuche durchgeführt. Für die später beschriebene Arbeitsweise zur quantitativen Bestimmung des Fluors haben sich jedoch Farblacke geringerer Konzentration besser bewährt; sie sind durch entsprechende Verdünnung des obigen Farblackes hergestellt worden.

Dieser Farblack enthält also Zirkon im Überschuß, so daß bei der Reaktion mit Fluor immer erst das freie Zirkon reagiert, bevor der eigentliche Farblack angegriffen wird. Dieser Umstand ermöglicht es, daß sehr gut größere Fluorkonzentrationen bestimmt werden können, da man das freie Zirkon im Farblack in beliebigen Mengen erhöhen kann.

[Im Verlauf dieser Arbeiten hat übrigens F. Nölke[1]) ein ähnliches Prinzip der colorimetrischen Titration von Fluor mitgeteilt. Er ver-

[1]) Diese Ztschrft. **121**, 81 (1941).

wendet gleichfalls einen Farblack mit Zirkonüberschuß. Der Endpunkt der Titration wird durch die ersten auftretenden Alizarinmengen bestimmt, die durch Ausschütteln mit Amylalkohol erkannt werden können.]

1. Vorversuche.

Um die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Fluor auszuwerten, wurde von folgender Überlegung ausgegangen: Versetzt man eine stets gleiche Menge Zirkon-Alizarin-Farblack mit steigenden Mengen einer Fluorlösung, so müßte mit zunehmender Fluorkonzentration eine etwa im gleichen Maße steigende Menge Alizarin freigemacht werden, bis der Farblack verbraucht ist. Die zugesetzte Fluormenge könnte also in diesem Falle durch Messung der Alizarinkonzentration bestimmt werden. Es ist dann also lediglich die Frage nach einer einwandfreien Methode zur Messung der Alizarinkonzentration zu klären.

Um diese Überlegung zu überprüfen, wurden zunächst (qualitativ) zu je 30 *ccm* einer Probelösung von 1 bis 15 *mg* F/30 *ccm* bei stets gleicher Säurekonzentration je 20 *ccm* einer Farblacklösung (obiger Konzentration) zugegeben. Hierbei zeigte sich, daß keine der Lösungen klar blieb; nach einiger Zeit flockte der Farblack aus und setzte sich erst nach kurzem Aufkochen der Lösungen und nachfolgendem mehrstündigen Stehen (über Nacht) ab. Die klaren Lösungen waren bei etwa 1 bis 5 *mg* F immer noch rotviolett gefärbt, und zwar mit steigendem Fluorgehalt immer schwächer werdend; im umgekehrten Sinn nahm die Niederschlagsmenge zu. Die Proben mit 7 und 8 *mg* F waren völlig farblos; der Niederschlag war quantitativ ausgefallen. Ab 9 *mg* waren die Lösungen dann in steigendem Maße gelb gefärbt, während im umgekehrten Sinne die Niederschlagsmengen zurückgingen. Die am stärksten gelb gefärbte Probe von 15 *mg* F zeigte nur noch eine Spur des roten Farblack-Niederschlages.

Um dieses überraschende Ergebnis sicherzustellen, wurden die Versuche wiederholt, indem die Lösungen jeweils 5 Min. lang gekocht und nach dem Erkalten filtriert wurden. Diese Filtration des Niederschlages ermöglicht es, das ausgeschiedene Alizarin zu isolieren. Damit war dann im Prinzip auch die Bestimmungsform gegeben: Nach Filtration des abgeschiedenen Farblackes kann die in einem bestimmten Verhältnis zur Fluormenge stehende Alizarinmenge (colorimetrisch) gemessen werden.

Da eine einwandfreie Filtration des Niederschlages ausschlaggebend für die Messung der Alizaringelblösung war, wurde zunächst eine geeignete Form der Filtration gesucht. Der feine und kolloidale Farblackniederschlag ließ sich leider nicht über Papierfilter einwandfrei filtrieren. Die Anwendung von Papierfiltern schaltet auch noch aus dem Grunde aus,

weil die Filtercelullose leicht Alizarin zurückhält (Anfärbung). So wurde z. B. bei dem ersten Filterdurchlauf über ein doppeltes Blaubandfilter bis zu 50% weniger Alizarin gemessen als bei der letzten Filtratmenge.

Nach einigen Versuchen hat sich dann folgendes Filter als brauchbar erwiesen.

Eine Glasfilternutsche (3 G 4) von Schott, Jena, wird im Vakuum mit 5 *ccm* einer Aufschlämmung von etwa 2 *g* Kieselgur in 200 *ccm* destilliertem Wasser übergossen. Nach dem Absaugen des Wassers legt sich die Kieselgur in einer dünnen Schicht gleichmäßig auf die Sinterplatte auf bei gleichzeitiger Dichtung der Filterporen. Die Filtrationsgeschwindigkeit wird dadurch nur unwesentlich herabgesetzt. Von diesen (ähnlich den Bakterienfiltern) präparierten Filtern wird der Niederschlag einwandfrei zurückgehalten.

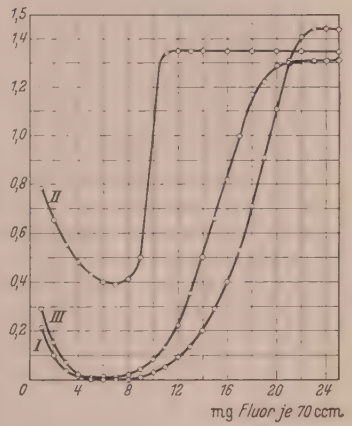


Abb. 11.

Abhängigkeit der Alizarinausscheidung aus Zirkon-Alizarin-Farblack von der Fluorkonzentration bei gleicher Säurekonzentration.

An dieser Stelle sei auch gleich die Reinigung der Filter beschrieben: Man spritzt aus den noch feuchten Filtern zunächst bei umgekehrter Nutsche mit heißem Wasser den Niederschlag mit der Kieselgur vom Filter und saugt dann in gewohnter Weise umgekehrt heißes Wasser durch. Für gewöhnlich genügt diese Reinigung vollkommen, jedoch läßt sich bei längerem Gebrauch nicht vermeiden, daß Farblackreste in der Glassinterplatte haften bleiben, die auf diesem Wege nicht zu entfernen sind. In diesem Fall gibt man etwa 3 *ccm* konz. Schwefelsäure auf das Filter und verdünnt durch kräftiges Einspritzen auf das Dreifache mit kaltem Wasser bei gleichzeitig angestelltem Vakuum. Die heiß gewordene Säure löst alle Spuren des Farblackes. Die Säure wird anschließend mit möglichst viel Wasser ausgewaschen. — Die weitere Behandlung mit Kieselgur geschieht dann anschließend wie bereits erwähnt.

Die Filter brauchen nicht getrocknet zu werden, wenn man sich bei der Filtration stets daran gewöhnt, die ersten 20 *ccm* des Filtrates zu verwerfen. (Siehe später bei dem eigentlichen Analysengang.)

Die mit Hilfe dieser Filter erhaltenen klaren Filtrate wurden jeweils mit der gleichen Menge einer klaren $ZrCl_4$-Lösung versetzt, um die gelb gefärbten Filtrate (zum Vergleich mit den rot gefärbten Filtraten) wieder rot anzufärben. Die so erhaltenen Lösungen wurden im Pulfrich-Photometer gemessen bei 10 *mm* Schichtdicke [Filter Hg 546, Hagephot-

lampe[1])]. Die gemessenen Extinktionen in Abhängigkeit von der Fluorkonzentration sind in der Kurve I (Abb. 11, S. 165) graphisch dargestellt. Die näheren Versuchsdaten bzw. -bedingungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

70 *ccm* Versuchslösung enthalten: *mg* F	*mg* Zr	*mg* Alizarin	Verhältnis *mg* Alizarin : *mg* Zr	Mol-Verhältnis Alizarin : Zr	Extinktion (Hg 546)	Niederschlag	Filtrat
0	34	11,8	1 : 2,88	1 : 7,6	—	—	—
1	33,2	„	1 : 2,82	1 : 7,4	0,21	+	rot
2	32,4	„	1 : 2,75	1 : 7,2	0,10	+	rot
3	31,6	„	1 : 2,68	1 : 7,05	0,03	+	rot
4	30,8	„	1 : 2,61	1 : 6,9	0,01	+	fast farblos
5	30	„	1 : 2,54	1 : 6,7	0,01	+	„
6	29,2	„	1 : 2,48	1 : 6,5	0,01	+	„
7	28,4	„	1 : 2,41	1 : 6,35	0,01	+	„
8	27,6	„	1 : 2,34	1 : 6,15	0,02	+	Spur gelb
9	26,8	„	1 : 2,27	1 : 6,0	0,04	+	„
10	26	„	1 : 2,20	1 : 5,8	0,08	+	gelb
11	25,2	„	1 : 2,14	1 : 5,6	0,13	+	„
12	24,4	„	1 : 2,07	1 : 5,45	0,22	+	„
13	23,6	„	1 : 2,00	1 : 5,25	0,35	+	„
14	22,8	„	1 : 1,93	1 : 5,1	0,50	+	„
15	22	„	1 : 1,87	1 : 4,9	0,66	+	„
16	21,2	„	1 : 1,80	1 : 4,7	0,82	+	„
17	20,4	„	1 : 1,73	1 : 4,55	1,00	+	„
18	19,6	„	1 : 1,66	1 : 4,4	1,17	+	„
19	18,8	„	1 : 1,59	1 : 4,2	1,25	gering	„
20	18	„	1 : 1,53	1 : 4,0	1,29	„	„
21	17,2	„	1 : 1,46	1 : 3,8	1,30	„	„
22	16,4	„	1 : 1,39	1 : 3,65	1,30	Spur	„
23	15,6	„	1 : 1,32	1 : 3,5	1,30	„	„
24	14,8	„	1 : 1,26	1 : 3,3	1,31	„	„
25	14	„	1 : 1,19	1 : 3,1	1,30	„	„

Konzentrationen der verwendeten Lösungen:

a) Farblack I: Siehe Vorschrift S. 163. Zum Versuch wurden je 40 *ccm* verwendet (= 34 *mg* Zr und 11,8 *mg* Alizarin).

b) Probelösung: NaF wurde mit 200 *ccm* Salzsäure (1:1) unter Zusatz von 10 *g* Borax (siehe später) gelöst; die Lösung wurde auf 1 Liter verdünnt. Zum Versuch wurden je 30 *ccm* verwendet.

[1]) Die Kenntnis bzw. Handhabung des Pulfrich-Photometers von Zeiss muß hier als bekannt vorausgesetzt werden.

c) Versuchslösung: Durch Mischen von a und b = 70 *ccm* Gesamtvolumen. Die Säurekonzentration dieser 70 *ccm* beträgt 0,594 n-Salzsäure. (Unter Berücksichtigung der zum Lösen verwendeten Boraxmenge!)

Versuchsbedingungen:

Die gemischten Versuchslösungen von 70 *ccm* wurden im 100 *ccm*-Meßkölbchen je 5 Min. lang gekocht, sofort gekühlt und filtriert. Je 25 *ccm* des Filtrates wurden mit je 25 *ccm* einer $ZrCl_4$-Lösung versetzt.

Aus dem Verlauf der Kurve I (Abb. 11, S. 165) ist zu entnehmen, daß bereits bei 1 *mg* F der Farblack zum großen Teil ausflockt. Die Filtrate sind bis zu 4 *mg* F noch in abnehmendem Maße rot gefärbt; der Niederschlag nimmt im umgekehrten Verhältnis zu und ist zwischen 4 und 7 *mg* (fast!) quantitativ ausgefallen. Die Filtrate zeigen nur eine Spur von Rotfärbung, die aber bereits vor der $ZrCl_4$-Zugabe als solche vorliegt. Ab 8 *mg* F beginnt die Alizarinausscheidung in zuerst allmählicher, dann aber fast gradliniger Beziehung zur Fluorkonzentration, um zwischen 19 und 21 *mg* F fast unmittelbar abzubrechen. Über 21 *mg* F wird ein konstanter Höchstwert erreicht. Dabei wird mit steigender Alizarinabscheidung der Niederschlag immer geringer und ist bei dem erreichten Höchstwert bis auf eine Spur verschwunden. (Merkwürdigerweise bleibt selbst bei noch höheren Fluorwerten stets eine, wenn auch sehr geringe Menge des Niederschlages zurück. Es wird niemals der ursprüngliche Wert des unbehandelten Farblacks wieder erreicht).

Dieser Kurvenverlauf läßt zunächst einige Schlüsse bezüglich der qualitativen Reaktionsbedingungen zu:

Bekanntlich geben alle Autoren übereinstimmend an, daß die auftretende Gelbfärbung des Alizarins als positives Reaktionskriterium gilt. Bezüglich einer etwa auftretenden Übergangsfarbe gibt nur I. Stone[1]) noch ausdrücklich an, daß gefärbte Mischtöne bereits nicht mehr als positives Ergebnis anzusprechen sind. Diese Angaben müssen nach dem obigen Ergebnis zumindest bedingt korrigiert werden, da ja tatsächlich dem Auftreten der reinen Gelbfärbung ein Übergangsstadium vorausgeht, das bereits ebenfalls als positives Reaktionsergebnis zu gelten hat. Ja, bereits allein das Ausflocken des Farblackes — was sich augensichtlich in einer Trübung der vorher klaren Lösung kenntlich macht — ohne jede Alizarinabscheidung kann u. U. als positive Reaktion gelten.

Diese Übergangsfarbtöne bei getrübten (nicht filtrierten) Lösungen stellen also eine Suspension des ausgeflockten Niederschlages in der entweder roten, farblosen oder gelben Mutterlösung dar und sind rein äußerlich wegen der Trübung nur schwer zu unterscheiden.

Allerdings gelten diese Schlußfolgerungen nur bei der oben vorliegenden Säurekonzentration von etwa 0,6 n-Salzsäure, allgemeiner ge-

[1]) Journ. Chem. Educat. 8, 347 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 2367 (1931).

sagt für „niedrige" Säurekonzentrationen. Die starke Abhängigkeit der Reaktion von der Säurekonzentration ist bekannt; die Reaktion ist empfindlicher bei starken Salzsäurekonzentrationen. Aus diesem Grunde ist zum Vergleich eine zweite Versuchsreihe durchgeführt worden, die unter den Bedingungen der üblichen qualitativen Form der Reaktion erfolgte. Die Säurekonzentrationen der Probelösungen betrugen etwa 4,8 n [400 *ccm* Salzsäure (D 1,19) je Liter]; die Konzentration der mit Farblack gemischten Versuchslösung sinkt dann naturgemäß auf 2,1 n-Salzsäure. Diese Ergebnisse sind in der Kurve II (Abb. 11, S. 165) dargestellt.

Daraus ist zu entnehmen, daß die Niederschlagsbildung auch hier — wenn auch im begrenzteren Sinne — als Reaktionskriterium gelten kann. Allerdings ist eine restlose Ausflockung des Niederschlages hier nicht zu erzielen; die Kurve erreicht bei 7 *mg* F nur einen Mindestwert von E = 0,39. Die Filtrate sind alle noch deutlich rot gefärbt. Die dann einsetzende Alizarinausscheidung innerhalb eines sehr engen Gebietes ist sehr plötzlich und erreicht von 9—11 *mg* F fast sofort den Höchstwert. Dieser Höchstwert wird auch viel früher erreicht als bei der Kurve I mit niedriger Säurekonzentration.

Allgemein kann also aus dem bisher Gesagten gefolgert werden, daß die bisher als Reaktionskriterium bezeichnete Gelbfärbung sich nur auf stärkere Säurekonzentrationen bezieht, nicht aber auf niedrige Konzentrationen. Die Reaktion bei niedrigen Säurekonzentrationen ist nicht weniger empfindlich, wenn man als Kriterium eine Trübung der Lösung bei gleichzeitiger Bildung von Übergangsfarbtönen (Rot-Orange-Gelb) annimmt.

Eine weitere Schlußfolgerung ergibt sich in bezug auf die eingangs erwähnten näheren Bedingungen zur Erzielung eines klaren Farblackes. Die nach den obigen Kurven I und II entsprechend steigende Fluorkonzentration bewirkt ja eine entsprechende Abnahme der Zirkonkonzentration ($Zr:F_6$). Diese sinkende Zirkonkonzentration ist also die Ursache der Niederschlagsbildung. Verwendet man z. B. einen Farblack mit noch höherem Zr-Überschuß (etwa im Verhältnis von 1:6), so kann beobachtet werden, daß bei den niedrigen Fluorkonzentrationen überhaupt keine Änderung des Farblackes eintritt, d. h., daß hier zunächst der Zirkonüberschuß komplex abgebunden wird, der nicht unbedingt zum Bestehen des klaren Farblackes erforderlich ist. Erst dann beginnt fast plötzlich die Ausflockung des Niederschlages bzw. die Alizarinausscheidung im Sinne der dargestellten Kurven. Aus diesen Erwägungen ist nach den Daten der Tabelle I (S. 166) die günstigste Lackkonzentration bei einem Alizarin-Zirkon-Verhältnis mit etwa 1:3 angenommen worden.

In bezug auf die quantitative Auswertung der Reaktion ist grundsätzlich zu sagen, daß die Bestimmung des Fluors in einer Lösung dann

durchaus möglich ist, wenn das Gebiet der Alizarinabscheidung möglichst weit gewählt wird, d. h. also bei möglichst „niedrigen" Säurekonzentrationen (im Gegensatz zu den Bedingungen der qualitativen Reaktion). Wie bereits der Verlauf der Kurve I zeigt, steht die Alizarinausscheidung aber keineswegs in einer gradlinigen Beziehung zur Fluormenge, weshalb also bei der quantitativen Analyse die Ermittlung einer Eichkurve Voraussetzung ist.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß H. H. Willard und O. B. Winter[1]) gelegentlich der Bearbeitung ihrer volumetrischen Fluorbestimmungsmethode ebenfalls versuchten, ein colorimetrisches Verfahren mit Zirkon-Alizarin-Farblack auszuarbeiten. Sie kamen aber zu keinem Ergebnis, da nach ihren Darlegungen keine bestimmte Beziehung zwischen der Fluorkonzentration und der Farbtönung zu erreichen war. Wie sie zu diesem Fehlschluß gelangten, erhellt z. T. aus dem bisher Gesagten, vor allem aber wohl daraus, daß sie die unfiltrierten, scheinbar klaren Lösungen zur Farbmessung heranzogen. Die in Wirklichkeit vorliegenden Übergangsfarbtöne können wegen der feinen, in der Kälte sich stets noch langsam und in zunehmendem Maße verändernden Farblackabscheidung überhaupt nicht gemessen werden; die Werte streuen stark und sind selbstverständlich so in keine Beziehung zur Fluormenge zu bringen. Die filtrierte, klare Alizarinlösung ergibt jedoch eine eindeutige Beziehung; sie folgt an sich dem Lambert-Beerschen Gesetz und kann bei beliebiger Schichtdicke gemessen werden. (Wenn trotzdem keine gradlinige Beziehung zwischen Fluor- und Alizarinkonzentration besteht, so muß berücksichtigt werden, daß die Alizarinmenge ja nur eine Funktion der kolloidalen Farblacklösung darstellt.)

Die letzte Voraussetzung ist allerdings bei den bisherigen Versuchsbedingungen (der Kurve I) noch nicht restlos erfüllt. Wie bereits erwähnt, erreicht die Kurve im Gebiet der (fast) restlosen Niederschlagsbildung nie einen absoluten Nullwert; es bleibt also wahrscheinlich stets noch ein Teil des Farblackes in Lösung, der sich selbst noch bei den gelb gefärbten Filtraten stets bemerkbar macht. Die Alizarinlösungen zeigen nie die in saurer Lösung rein citronengelbe Färbung des Alizarins, sondern stets mehr in Orange übergehende Tönungen. Wenn dies nicht immer mit dem bloßen Auge sichtbar ist, so zeigt sich doch bei der Messung der gelben Lösungen mit dem Filter Hg 546 deutlich noch ein Meßwert von $E = 0{,}01 \div 0{,}08$ (bei 3 *cm* Schichtdicke). Dieser gelöste Farblackrest bewirkte aber bei der späteren exakten Messung stets unzulässige Schwankungen.

Die Beseitigung dieses Farblackrestes kann z. T. durch noch geringere Säurekonzentrationen bewirkt werden. Da aber hier wegen der (später

[1]) a. a. O.

erwähnten) in Lösung zu haltenden komplexen Fluoride nach unten hin eine Grenze gesetzt ist, mußten andere Zusätze gefunden werden. Es ergab sich, daß ein Zusatz von Natriumchlorid oder auch Bariumchlorid die gewünschte Wirkung hatte; die mit diesen Zusätzen versetzten und filtrierten Lösungen ergaben rein citronengelbe Färbungen; die Messung dieser Lösungen mit dem Filter Hg 546 ergab in allen Fällen $E = 0$. Da ein Zusatz von Bariumchlorid auch die Möglichkeit bietet, geringere Mengen von Sulfat-Ionen auszuschalten (siehe später), wurde noch eine dritte Versuchsreihe durchgeführt unter Verwendung der erwähnten Zusätze. Die Lösungskonzentrationen blieben bis auf die noch weiter gesenkte Säuremenge die gleichen wie bei den Kurven I und II. Die Säuremenge entsprach 0,35 n-Salzsäure. Weiter enthielten die Lösungen zusätzlich 35 *g* NaCl und 2 *g* $BaCl_2$ je Liter. Die Versuchsbedingungen waren sonst die gleichen.

Das Ergebnis ist in Kurve III (Abb. 11, S. 165) dargestellt. Der Kurvenverlauf ist bedeutend ruhiger und eindeutiger; zwischen 8 und 5 *mg* F ist das Filtrat absolut farblos und die Gelblösungen zeigen keine Spur von Farblack mehr. Entsprechend der noch geringeren Säurekonzentration ist das analytisch auszuwertende Gebiet der Alizarinausscheidung noch etwas weiter, es liegt zwischen 10 und 22 *mg* F.

Damit sind die quantitativen Versuchsbedingungen allgemein umrissen. Wählt man die Fluorkonzentration der zu untersuchenden Proben so, daß sie etwa 0,5 *mg* F/*ccm* beträgt, so besteht die Möglichkeit, Fluorgehalte innerhalb von etwa 20—44% Fluor zu bestimmen Durch Variation der Einwagen lassen sich somit fast alle in Frage kommenden einfachen oder komplexen Fluoride untersuchen.

Die prinzipielle Arbeitsweise ist also folgende: Die in Lösung befindlichen Fluoride oder Fluorkomplexe werden mit einer bestimmten gleichbleibenden Menge Farblack einige Zeit erhitzt. Der ausgeflockte Farblack wird über Kieselgurfilter filtriert und das klare Filtrat im Photometer zur Bestimmung der Alizarinkonzentration gemessen. Die Fluorwerte sind unmittelbar aus einer besonders zu ermittelnden Eichkurve abzulesen.

Soweit die Fluoride in Wasser oder Säure löslich sind, bereitet das Verfahren keine besonderen Schwierigkeiten. Für unlösliche Fluoride oder fluorhaltige Produkte ist ein besonderes Aufschlußverfahren erforderlich. Um den sonst üblichen umständlichen Aufschluß mit Soda und Kieselsäure zu umgehen, sind zu diesem Zweck die hier besonders erörterten zwei Aufschlußverfahren,

1. mittels Salzsäure + Borax (Lösungsverfahren) und

2. der Aufschluß durch Überchlorsäure-Dampf-Destillation,

ausgearbeitet worden. Besonders durch das letztere Verfahren ist damit

eine fast universelle Anwendung der Zirkon-Alizarin-Methode zur Bestimmung von Fluor möglich gemacht worden.

Bevor auf diese Verfahren näher eingegangen wird, seien in der Folge noch einige prinzipielle Untersuchungen über die näheren Reaktionsbedingungen mitgeteilt. Diese Versuche sind mit Lösungen von Natriumfluorid in Salzsäure und Borax nach den später näher beschriebenen Bedingungen des „Salzsäure-Borax-Lösungsverfahrens" durchgeführt worden.

2. Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Lösungskonzentration.

a) Der Einfluß der Salzsäurekonzentration.

Von allen Faktoren, die die Genauigkeit der Meßwerte beeinflussen, nimmt die Salzsäurekonzentration eine überragende Stellung ein. Um hierfür einen zahlenmäßigen Ausdruck zu erhalten, wurden Versuche bei gleicher Fluorkonzentration, jedoch verschiedenen Säurekonzentrationen durchgeführt:

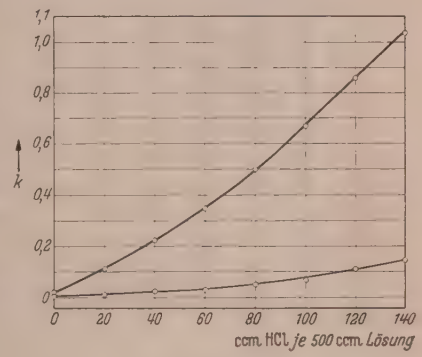


Abb. 12.

Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Alizarinausscheidung bei gleicher Fluorkonzentration.

0,35 *g* Natriumfluorid wurden in verschiedenen Mengen Salzsäure in Gegenwart von 5 *g* Borax gelöst, und zwar so, daß die fertigen Lösungen 10—140 *ccm* Salzsäure (1:1) je 500 *ccm* enthielten. Je 50 *ccm* dieser Lösungen wurden mit je 45 *ccm* Farblack (obiger Konzentration) gemischt und 30 Min. im kochenden Wasserbad behandelt. Die erkalteten und filtrierten Proben wurden dann mit dem Filter Hg 436 gemessen. Die ermittelten Extinktionen in Abhängigkeit von der Säuremenge sind in der oberen Kurve in Abb. 12 dargestellt.

Schon aus dem ziemlich steilen Verlauf der Kurve (sie ist nicht ganz gradlinig) ist die starke Abhängigkeit von der Säurekonzentration zu erkennen. Die Abhängigkeit ist sehr empfindlich; im vorliegenden Falle ist bei einem Meßfehler beim Abmessen der Salzsäure von $\pm$ 1 *ccm* bereits eine Fehlerdifferenz in der Extinktion von $\pm$ 0.01 zu erwarten. Diese Genauigkeit, ausgedrückt in % Fluor, beträgt nach der später wiedergegebenen Eichkurve etwa $\pm$ 0.10% F, (bei einem Fluorgehalt von etwa 50%). Dies ist für so hohe Fluorgehalte schon eine bemerkenswerte Fehlertoleranz, die sich aber noch viel weiter herabdrücken läßt, wenn man den Meßfehler durch Verwendung einer Pipette beim Abmessen

der Säure auf etwa $\pm$ 0,2 *ccm* Salzsäure (1:1) begrenzt. Für die Analyse ist also das Abmessen der Salzsäure grundsätzlich mit der Pipette zu fordern. Um dann weiter auch jeden Säureverlust beim Erhitzen bzw. Sieden der Probelösung nach dem Lösungsverfahren mit Salzsäure-Borax zu vermeiden, muß die Anwendung eines Rückflußkühlers oder zweckmäßiger eines Siedeaufsatzes (siehe Abb. 15, S. 184) zur Bedingung gemacht werden.

Hierbei ist noch einzuwenden, daß die käufliche Salzsäure (D 1,19) ja bereits im HCl-Gehalt Toleranzen aufweisen kann, die u. U. viel höher liegen als die oben geforderte Toleranz von $\pm$ 0,2 *ccm* Salzsäure (1:1). Aus diesem Grunde verfährt man bei der Herstellung der verdünnten Salzsäure (1:1) aus der konz. Säure am besten so, daß man die Verdünnung mit destilliertem Wasser auf eine einmal festzulegende Konzentration vornimmt. Eine solche Säure bereitet man sich zweckmäßig wie folgt:

Man mißt 5 *l* konz. Salzsäure (D 1,19) und 5 *l* destilliertes Wasser im Meßkolben (!) ab und mischt sie in einer 10 *l*-Vorratsflasche. Dann setzt man noch weiterhin genau 250 *ccm* der konz. Salzsäure hinzu (Meßkolben) und mischt wieder gut durch. Von der kalten Säure, die jetzt insgesamt 10,25 *l* beträgt, entnimmt man 250 *ccm* und titriert davon genau 10 *ccm* in Gegenwart von Phenolphthalein mit 1,0 n-Natronlauge. Aus der gemessenen Menge Natronlauge berechnet man dann den HCl-Gehalt der Säure (1 *ccm* 1,0 n-Natronlauge = 36,5 *mg* HCl). Daraus wiederum berechnet man die Menge Wasser, mit der die restliche Säure von 10 Litern zu verdünnen ist, um eine Konzentration von 220 *g* HCl je Liter zu erhalten. Zur Erleichterung dieser öfter herzustellenden Säure kann eine einfache graphische Darstellung der titrierten Lauge in Abhängigkeit von der zuzugebenden Wassermenge dienen.

b) Der Einfluß der Kochsalzmenge.

Die im vorigen Absatz erwähnten Versuche wurden ohne Zusatz von Kochsalz durchgeführt, um die eingangs erwähnte Beobachtung, wonach ein geringer Rest des roten Farblackes stets in Lösung bleibt, näher zu belegen. Die Proben wurden deshalb zur Erfassung dieser Rotlösung gleichzeitig noch mit dem Filter Hg 546 (Hagephotlampe) gemessen; die Werte in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration sind in der unteren Kurve in Abb. 12 (S. 171) dargestellt. Es zeigt sich also deutlich, daß mit steigender Säurekonzentration eine steigende Menge des Farblackes gelöst bleibt.

Wie gleichfalls bereits erwähnt, kann man diesen Rot-Effekt beseitigen durch Zusatz genügender Mengen von Kochsalz. Die Wirkungsweise des Kochsalzes kann hier einfach als die eines Koagulationsmittels für den Farblack angesehen werden. Um sowohl die günstigste Menge

an Kochsalz als auch den Einfluß von verschiedenen Kochsalzmengen überhaupt zu ermitteln, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Je 0,4 *g* NaF wurden mit 5 *g* Borax und 50 *ccm* Salzsäure (220 *g* je Liter Salzsäure) gelöst und mit steigenden Mengen von Kochsalz, von 0—50 *g*, versetzt. Alle Lösungen wurden auf 500 *ccm* verdünnt. Je 50 *ccm* dieser Lösungen wurden mit 45 *ccm* Farblack gemischt, im kochenden Wasserbad 30 Min. erhitzt und filtriert. Die Filtrate wurden wieder bei 1 *cm* Schichtdicke mit dem Filter Hg 436 und dem Filter Hg 546 gemessen; die gefundenen Extinktionen in Abhängigkeit von der Kochsalzmenge sind in den Kurven in Abb. 13 dargestellt.

Demnach wirkt die Kochsalzmenge im allgemeinen verzögernd auf den Reaktionsverlauf ein: Die Extinktionen sinken mit steigendem Kochsalzgehalt (obere Kurve in Abb. 13). Der Abfall ist jedoch nur schwach und läßt sich durch Einhalten einer bestimmten Gewichtstoleranz leicht konstant halten. Wählt man etwa 20 *g* Kochsalz als Zusatz, so würde bei einer Gewichtsdifferenz von $\pm$ 1 *g* NaCl sich der Fehler in der Extinktion mit einem Wert von $\pm$ 0,016 auswirken. Diese Toleranz wäre also zu hoch. Nun läßt sich jedoch mit einer durchschnittlichen Apothekerwaage leicht eine Toleranz von $\pm$ 0,05 *g* einhalten, so daß der Fehler damit unbedeutend wird.

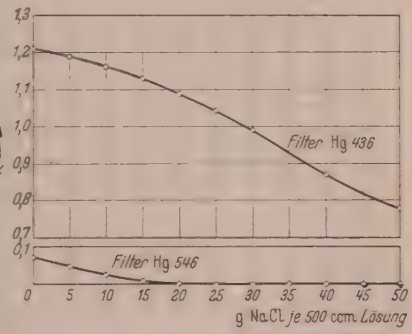


Abb. 13.

Einfluß von Natriumchlorid auf die Alizarinausscheidung bzw. auf die Koagulation des Zirkon-Alizarin-Farblackes.

Praktisch erfolgt die Zugabe von Kochsalz bei dem Lösungsverfahren zweckmäßig nicht durch Einwägen von festem Salz, sondern man verwendet zum Lösen der Probe größere Mengen Salzsäure als erforderlich (was für den Lösungsvorgang für schwerlösliche Fluoride nur von Vorteil ist) und fügt dann später eine bestimmte, gleichfalls mit der Pipette abzumessende Menge Natronlauge hinzu. Dabei wird die überschüssige Säuremenge wieder neutralisiert unter Bildung von Natriumchlorid in der erwünschten Menge. Für die weiteren Versuche wurden z. B. zum Lösen der Proben 100 *ccm* Salzsäure (220 *g* HCl l) gewählt; der Säureüberschuß wurde nach dem Lösen mit 100 *ccm* Natronlauge (12%ig) abgestumpft, so daß die fertigen Lösungen 18 *g* NaCl und 49,5 *ccm* Salzsäure (1:1) enthielten.

(Da die Natronlaugekonzentration indirekt die Säurekonzentration beeinflussen kann, muß die Natronlauge ebenfalls möglichst genau her-

gestellt werden. Es genügt jedoch, wenn man die erforderliche Menge Natriumhydroxyd für 10 Liter Lauge mit einer Genauigkeit von ± 1 *g* abwägt.)

Daß mit dem Kochsalzzusatz tatsächlich der restliche Farblack verschwindet, erhellt aus der unteren Kurve in Abb. 13 (S. 173). Bei etwa 18—20 *g* NaCl/500 *ccm* Probelösung ist der Wert für die Rotlösung auf Null gesunken. Höhere Kochsalzmengen erreichen den gleichen Zweck, sind aber nicht zu empfehlen, da sie die Extinktion zu weit herabdrücken.

c) Der Einfluß von Sulfat-Ionen.

Soweit überhaupt Sulfate in den technischen Fluoriden vorkommen, liegen sie nur in sehr niedrigen Konzentrationen vor. Der im natürlichen Flußspat z. T. in größeren Mengen vorkommende Schwerspat ($BaSO_4$) schaltet überhaupt aus, da er in Salzsäure unlöslich ist und mit der Gangart zurückbleibt. Es bleiben hier also nur noch das lösliche Calciumsulfat bzw. andere durch den technologischen Prozeß als minimale Verunreinigungen anfallende lösliche Sulfate übrig. Daß SO_4'' in Form von Schwefelsäure stört, muß hier nach Kenntnis der qualitativen Reaktionsbedingungen als bekannt vorausgesetzt werden; die Änderung der Säurekonzentration allein würde schon zu Fehlwerten führen. Inwieweit jedoch gebundenes Sulfat die Reaktion beeinflußt, wurde mit folgenden Versuchen geprüft: Je 0,4 *g* NaF wurden mit 100 *ccm* Salzsäure, 5 *g* Borax und 100 *ccm* Natronlauge (12%ig) gelöst. Zu diesen Proben wurde Na_2SO_4-Lösung zugegeben, so daß der SO_4-Gehalt der Proben zwischen 1 und 27% lag. 50 *ccm* dieser auf 500 *ccm* verdünnten Proben wurden dann wie üblich mit 45 *ccm* Farblack gemischt, im Wasserbad erhitzt usw. Die bei 2 *cm* Schicht gemessenen Extinktionen sind aus der Tabelle II zu ersehen:

Tabelle II.

Gehalt der Proben an % SO_4	E bei 2 *cm* Schichtdicke			
	Hg 436	Hg 546	mit $BaCl_2$-Zusatz Hg 436	Hg 546
1	1,550	0,06	1,230	0
1,3	1 550	0,06	1,230	0
2	1,550	0,06	1,230	0
3	1,550	0,06	1,230	0
4,75	1,572	0,06	1,230	0
11	1,595	0,06	1,241	0
20	1,605	0,06	1,263	0
27	1,625	0,06	1,275	0

Dieselben Untersuchungen wurden dann unter gleichzeitigem Zusatz von 1 *g* $BaCl_2$/500 *ccm* Probelösung wiederholt; die Werte sind in den beiden letzten Spalten zum Vergleich angeführt.

Daraus folgt, daß bei den ersten Proben ohne $BaCl_2$ in den unteren Grenzen (bis 3% SO_4) überhaupt kein Einfluß zu bemerken ist. Erst über 4% SO_4 macht sich deutlich ein Einfluß bemerkbar. Entscheidend jedoch ist die Beobachtung, daß der Sulfatgehalt wieder das Auftreten der Rotlösung bewirkt mit einem konstanten Wert von E = 0,06 bei allen Proben (Filter Hg 546). Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die SO_4-Ionen, die ja an sich mit Zirkon reagieren, die Reaktion mit Fluor verhindern, wenn sie auch nicht ganz unterbunden werden kann. Jedenfalls bleibt dadurch ein bestimmter Teil des Farblackes in Lösung, merkwürdigerweise jedoch trotz steigender SO_4-Konzentration mit einem konstanten Wert (E 546 = 0,06).

Betrachtet man im Gegensatz hierzu die Proben mit dem $BaCl_2$-Zusatz, so ist dieser Einfluß der SO_4-Ionen (Roteffekt) durch ihre Ausfällung als $BaSO_4$ wieder ausgeschaltet; die Werte für das Filter Hg 546 sind wieder = 0. Im allgemeinen ist der Einfluß des Sulfates aber fast bis zu 11% SO_4 ausgeschaltet. Dies ist ein Sulfatgehalt, wie er praktisch wohl kaum vorkommt. Weiter ist aber zu ersehen, daß die Werte durchschnittlich um E = 0,3 tiefer liegen. (Siehe später, Abschnitt d.)

Der Zusatz von $BaCl_2$ hat also zwei Wirkungen: Einerseits wird der SO_4-Einfluß bis zu einem Gehalt von 10% SO_4 ganz ausgeschaltet und andererseits wird eine ähnliche Wirkung wie die des Kochsalzes erzielt (siehe oben). Die Menge an $BaCl_2$ beträgt zweckmäßig 1 *g*/500 *ccm*. Praktisch erfolgt die Zugabe von 10 *ccm* einer genau 10%igen Lösung von Bariumchlorid (kryst.) mittels Pipette (!) zu der Probe, zusammen mit der Salzsäure (also vor dem Erhitzen). Im allgemeinen ist der Einfluß von SO_4-Ionen nur bei dem Salzsäure-Borax-Verfahren von Bedeutung; bei dem Überchlorsäureaufschluß können die Sulfate unberücksichtigt bleiben usw.

d) Der Einfluß der Hydrolyse verschiedener Salze.

Bei dem Salzsäure-Borax-Lösungsverfahren werden die Fluoride in verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Borsäure in Lösung gebracht. Dabei ist es selbstverständlich, daß die resultierende Lösung je nach der Art des gelösten Fluorides — oder richtiger je nach der Art des Kations, an das das Fluor oder der Fluorkomplex gebunden war — eine verschiedene Wasserstoff-Ionen-Konzentration haben muß. Die Ursache hierfür ist in der verschiedenen Hydrolyse der gelösten Kationen oder Anionen zu suchen. Die verschiedene Acidität der Endlösungen bewirkt aber nach den unter a) gemachten Ausführungen auch entsprechend

differierende Alizarinausscheidungen, so daß also ein Vergleich der gemessenen Werte mit der Eichkurve nur dann exakt ist, wenn die Eichkurve unter den gleichen Bedingungen ermittelt worden ist. Man kann also z. B. Flußspat nur einwandfrei untersuchen, wenn die Eichkurve gleichfalls mit Calciumfluorid ermittelt worden ist.

In welchem Maße verschiedene Fluoride auf den gleichen Farblack reagieren, wenn man stets die gleiche Säuremenge zum Lösen verwendet, erhellt aus den in Tabelle III angeführten Werten. Die Fluorgehalte von 14 verschiedenen Fluoriden wurden nach der später wiedergegebenen Arbeitsweise aus Eichkurven errechnet, die einmal mit Calciumfluorid und ein zweites Mal mit Natriumfluorid ermittelt worden waren.

Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß fast alle Fluoride gegenüber NaF mehr oder weniger stark hydrolysiert sind. Die Hydrolyse müßte durch einen entsprechenden Mehrzusatz an Säure ausgeglichen werden, wenn die gleiche Acidität der NaF-Lösung erreicht werden soll. Da jedoch die Säuremenge in allen Fällen die gleiche war, liegen dementsprechend alle Werte für die NaF-Kurve zu niedrig (außer Kaliumborfluorid, das offenbar die gleiche Hydrolysenkonstante wie NaF hat). Die aus der CaF_2-Kurve berechneten Werte liegen dagegen z. T. höher als die Sollwerte, da $Ca^{\cdot\cdot}$ offenbar stärker hydrolysiert ist wie $Na^{\cdot}$. Es ist im übrigen deutlich zu erkennen, wie z. B. das bekanntlich stark hydrolytisch gespaltene Aluminium-Kation beim Aluminiumfluorid einen auffallend niedrigen Wert ergibt (nur etwa 65% des Sollwertes). Diese Erscheinung ist noch beim Kryolith deutlich zu erkennen, wo im gleichen Maße wie beim Aluminiumfluorid (AlF_3) soviel weniger Fluor gefunden wird, wie dem im Kryolith enthaltenen Aluminiumfluorid entspricht. — Die Hydrolyse der Thoriumsalze ist so stark, daß die Bestimmung des Fluors im Thoriumfluorid bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht mehr möglich war.

Tabelle III.

Probematerial	Gegeben % F	CaF_2-Eichkurve % F	CaF_2-Eichkurve Faktor	NaF-Eichkurve % F	NaF-Eichkurve Faktor	Eichkurve mit dem gleichen Material
Flußspat, natürlich	48,30	48,30 48,30 48,32	1	47,46 47,46 47,48	1,0185	—
Natriumfluorid, rein	44,79	45,61 45,61 45,61	0,9818	44,78 44,78 44,78	1	—
Kaliumfluorid, rein	32,18	31,70 31,70 31,70	1,015	31,11 31,08 31,11	1,034	32,16 32,16 32,16

Tabelle III (Fortsetzung).

Probematerial	Gegeben % F	CaF_2-Eichkurve % F	CaF_2-Eichkurve Faktor	NaF-Eichkurve % F	NaF-Eichkurve Faktor	Eichkurve mit dem gleichen Material
Lithiumfluorid, rein	71,31	72,10	0,9891	70,80	1,007	71,30
		72,10		70,80		71,34
		72,10		70,80		71,30
Kryolith, natürlich	53,80	44,66	1,205	43,83	1,227	53,78
		44,66		43,83		53,81
		44,66		43,83		53,78
Aluminiumfluorid	58,65	37,05	1,582	36,39	1,611	58,65
		37,03		36,37		58,68
		37,05		36,39		58,66
Kaliumsilicofluorid, rein	50,70	51,42	0,9857	51,00	1,004	50,72
		51,40		50,98		50,72
		51,43		51,00		50,70
Kaliumborfluorid, rein	59,61	60,73	0,9816	59,62	1,0	59,63
		60,73		59,62		59,60
		60,73		59,62		59,61
Titankaliumfluorid, rein	48,49	44,28	1,095	43,48	1,115	48,48
		44,28		43,48		48,48
		44,30		43,50		48,48
Bleifluorid, reinst	15,50	15,62	0,9923	15,32	1,011	15,49
		15,62		15,32		15,51
		15,62		15,32		15,51
Manganfluorid, rein	40,10	40,33	0,9940	39,58	1,013	40,10
		40,35		39,60		40,10
		40,33		39,58		40,15
Eisen$_{III}$-fluorid, techn.	34,55	31,14	1,110	30,61	1,311	34,58
		31,13		30,60		34,58
		31,12		30,60		34,58
Berylliumfluorid	55,78	48,94	1,140	48,00	1,162	55,79
		48,99		48,04		55,79
		48,94		48,00		55,81
Thoriumfluorid	24,63	?	—	?	—	?

Der größte Teil der angeführten Fluoride reagiert übrigens gegenüber Ca- oder Na-Fluorid nicht so sehr verschieden, daß ihre Bestimmung unter Verwendung von NaF oder CaF_2 als Eichsubstanz nicht doch möglich wäre, wenn man die in der Tabelle gleichzeitig angeführten Umrechnungsfaktoren benutzt. Diese Faktoren sind aus durchschnittlich 3—5 Versuchen errechnet, gelten aber nur bei einer bestimmten Säure- bzw. Farblackkonzentration (siehe die späteren Arbeitsbedingungen). Es ist also zweckmäßig, besonders die höheren Faktoren für AlF_3, Na_3AlF_6, BeF_2 und FeF_3 jeweils selbst für die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse empirisch zu ermitteln.

Ein anderer Weg für die praktische Analyse ergibt sich aus dem vorher Gesagten, wenn man jeweils den der Hydrolyse des Kations entsprechenden Mehrzusatz an Säure empirisch ermittelt und diese Säuremenge der Probelösung zusetzt. Auf diese Art lassen sich die Umrechnungsfaktoren dann vermeiden.

Die einwandfreiesten Werte erhält man aber immer nur, wenn Probesubstanz und Eichsubstanz dieselben sind. Die letzte Spalte in Tabelle III gibt Werte wieder, die aus Eichkurven mit gleicher Eichsubstanz ermittelt sind. Sie stimmen sowohl untereinander als auch mit den Sollwerten sehr gut überein.

3. Der Einfluß der Kochdauer bzw. der Erhitzungsart auf den Reaktionsverlauf.

Aus dem bisher Gesagten ist zu entnehmen, daß die Proben z. T. im kochenden Wasserbad erhitzt und z. T. direkt gekocht wurden. In gewissem Sinne sind beide Kocharten zu verwenden, jedoch hat sich herausgestellt, daß das Erhitzen im Wasserbad zu konstanteren Werten führt als wenn man die Probelösungen selbst kochen läßt. Um zunächst überhaupt einen Einblick in den Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer zu gewinnen, seien folgende Versuche wiedergegeben:

Versuchsproben, die bei 50 *ccm* Probelösung und 45 *ccm* Farblack je 18 *mg* Fluor enthielten, wurden in einem 100 *ccm*-Meßkölbchen im kochenden Wasserbad verschieden lange erhitzt, und zwar wurden die Proben zwischen 2 und 50 Min. in Abständen von 10 Min. im Wasserbad gelassen, wobei zwischen 2 und 10 Min. noch eine Unterteilung von je 2 Min. Abstand gewählt wurde. Die sofort abgekühlten Proben wurden wie üblich filtriert und die Filtrate bei 10 *mm* Schichtdicke mit dem Filter Hg 436 gemessen.

In Abb. 14 (S. 179) zeigt die Kurve II die Abhängigkeit der Extinktion von der Erhitzungsdauer. Hierbei zeigt sich ein merkwürdiger Effekt: Die Reaktion zeigt nach etwa 4 Min. ein Maximum der Alizarinausscheidung von E = 1,40. (Temperaturmessungen haben ergeben, daß dieses Alizarin-

maximum bei einer Lösungstemperatur von etwa 90° liegt.) Dieser Wert sinkt nach weiterem Erhitzen bis zu etwa 20 Min. fast plötzlich von E = 1.4 auf E = 1,27, um dann (allmählicher) zu einem Minimum von E = 1.22 abzusinken. Diese Erscheinung ist bei niedrigen Fluorkonzentrationen (etwa 13 *mg* F) nicht ganz so kraß, im Prinzip jedoch die gleiche; stets wird bis zu 4—5 Min. ein Maximum erreicht, das mit der Dauer auf ein Minimum bei mehr oder weniger großer Differenz der Extinktion herabsinkt. Hierfür läßt sich schwer eine einwandfreie Erklärung finden. Soweit hier eine Kombination überhaupt zulässig ist, kann man den Vorgang wie folgt erklären:

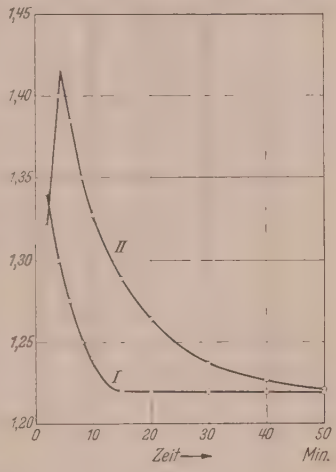


Abb. 14.

Einfluß der Erhitzungsdauer auf den Reaktionsverlauf zwischen Fluor und Zirkon-Alizarin-Farblack.

Bereits bei den Vorversuchen wurde angeführt, daß die Ausscheidung des Farblack-Niederschlages stark von der Zeit abhängig ist; die Reaktion wurde als sehr träge bezeichnet. Der Angriff des Fluors auf den gelösten Farblack, wie er in der ersten Zeit des noch nicht koagulierten Farblackes ja noch vorliegt, erfolgt quantitativ offenbar nur in dieser Form. Nach Abscheidung des Niederschlages (also nach gesunkener Zr-Konzentration) findet bis zu einem gewissen Grade eine Rückbildung des Farblackes statt unter gleichzeitigem Verbrauch von freiem Alizarin. Die Reaktionsbedingungen für den „gelösten" Farblack sind also verschieden von denen des Farblack-Niederschlages. Die Bedingungen für den letzteren Fall stellen sich erst nach längerer Zeit ein, nach dem Verlauf der Kurve erst nach 50—60 Min.

Führt man die Erhitzung der Proben auf Siedetemperatur energischer durch, indem man die Proben auf der Heizplatte selbst kochen läßt, so wird diese Erscheinung mehr zusammengedrängt. Die Kurve I in Abb. 14 gibt dieses Bild deutlich wieder. (Es handelt sich um die gleichen Proben wie bei der Kurve II.) Die eigentliche Reaktionsspitze liegt bei dem Tempo der Erhitzung offensichtlich noch vor 2 Min. Zeitdauer. Der Kurvenabfall bis zum Minimum von E = 1.22 ist noch steiler als bei Kurve I und zeitlich bei 15 Min. Zeitdauer schon beendet. (Die Werte der Proben für 15—50 Min. sind nur zu erhalten, wenn man die Proben an einem Rückflußkühler erhitzt, um einen Verdampfungsverlust zu vermeiden.)

Bei Gegenüberstellung dieser beiden Kurven kann nun eigentlich der Schluß gezogen werden, daß für die praktische Analyse die Erhitzung auf der Heizplatte entschieden von Vorteil ist: Die Kochdauer ist erheblich kürzer bis zum erreichbaren konstanten Minimum (15 Min.) als beim Erhitzen der Proben im Wasserbad (50—60 Min.). Das Kochen der Proben auf der Heizplatte zeigt jedoch Schwankungen in den Meßwerten, die verschiedene Ursache haben. Einesteils wird durch den kräftigen Siedeprozeß ein Teil der Salzsäure verloren gehen, der bei dem nicht ganz gleichen Siedetempo nicht gleichmäßig zu regulieren ist. Aus dem gleichen Grund ist der Siedeverlust nie konstant. Eine nachträgliche Ergänzung durch Wasser auf das ursprüngliche Volumen wird diesen Fehler nie ausgleichen können, da die bis zum Reaktionsminimum beendete Reaktion ja unter anderen Bedingungen erfolgt ist; die Alizarinmenge bezieht sich stets nur auf die Säurekonzentration der Lösung nach Beendigung des Kochprozesses.

Diese Nachteile schalten bei dem vollkommen ausgeglichenen Wärmeübergang in einem kochenden Wasserbad aus; der Verdampfungsverlust ist stets konstant, wenn die geringen Mengen bei der ja nie zum Sieden gelangenden Probe überhaupt ausschlaggebend sind. Außerdem hat sich gezeigt, daß man durchaus nicht unbedingt das Reaktionsminimum zu erreichen braucht, um konstante Werte zu erhalten. Der Verlauf der Kurve II zeigt nach 20 Min. einen so schwachen Abfall, daß bereits bei 20 Min. bei einer Zeitdifferenz von $\pm$ 1 Min. ein nur geringer, durchaus tragbarer Fehler entsteht.

Um auf alle Fälle sicher zu gehen, hat sich deshalb für die spätere exakte Arbeitsweise folgendes Verfahren als das beste erwiesen: Die Proben werden auf einer geeigneten Kochplatte möglichst schnell zum Sieden erhitzt und nach dem ersten deutlichen Aufwallen der Lösung sofort in ein siedendes Wasserbad gestellt. In dem siedenden Bad verbleiben die Proben genau 30 Min. mit einer Zeitdifferenz von $\pm$ 1 Min. Anschließend werden sie sofort in fließendem kalten Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und filtriert.

4. Weitere Einflüsse.

In den Abschnitten 2 und 3 sind die wichtigsten Faktoren erwähnt, welche die Zirkon-Alizarin-Reaktion auf Fluor bzw. die quantitative Bestimmung des Fluors entscheidend beeinflussen können. Darüber hinaus sind jedoch noch einige andere Beobachtungen gemacht worden, deren Nichtbeachtung gleichfalls zu falschen Ergebnissen führen kann.

Die zum Aufschluß der Probesubstanz verwendete Boraxmenge beim Lösungsverfahren zeigte an sich keinen Einfluß. Diesbezüglich durchgeführte Versuche, bei denen die Säurekonzentration dadurch

konstant gehalten wurde, daß der steigenden Boraxmenge entsprechend jeweils eine äquivalente Menge Salzsäure mehr zugegeben wurde, ergaben stets gleiche Werte.

Vorausgesetzt, daß die HCl-Konzentration stets die gleiche ist, hat die Menge der Borsäure also keinen Einfluß auf die Reaktion, wenigstens nicht in den für die praktische Analyse in Frage kommenden Grenzen. Fehler können nur dann auftreten, wenn die Boraxmenge, die zum Aufschluß verwendet wird, nicht konstant gehalten wird. Der Borax reagiert ja mit der Salzsäure unter Bildung von Kochsalz und freier Borsäure, so daß also ein bestimmter Teil der zum Lösen verwendeten Säuremenge hierzu verbraucht wird. Das bedeutet aber, daß die oben erwähnte, genau einzuhaltende Säurekonzentration in gewissem Sinne von dem Wägefehler abhängig sein kann, der sich beim Einwägen von Borax ergibt. Meßbare Fehler lassen sich jedoch gut vermeiden, wenn für die Genauigkeit der Boraxeinwage eine Toleranz von $\pm 0{,}05\,g$ eingehalten wird, eine Genauigkeit, die mit jeder Apothekerwaage gut zu erreichen ist. (Bei dem Überchlorsäure-Destillationsverfahren wird die Boraxmenge übrigens mit der Salzsäure zusammen als Lösung zugegeben.)

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die Zeit nach dem Mischen der Probe mit dem Farblack bis zum Erhitzen der fertig gemischten Probe einen bestimmten Einfluß hat. Erhitzt man nämlich unmittelbar nach dem Mischen der Probe, so ergeben sich stets etwas höhere Werte, als wenn man mit dem Erhitzen einige Minuten wartet, eine Erscheinung, die wahrscheinlich mit der im Abschnitt 3 erwähnten Reaktionsspitze zusammenhängt. Wie lange die einzuhaltende „Wartezeit" auszudehnen ist, erhellt aus den Ergebnissen der Zeitversuche, die in der Tabelle IV wiedergegeben sind.

Tabelle IV.

Wartezeit zwischen Mischen und Erhitzen der Probe in Min.	Extinktion (Hg 436)
Sofort erhitzt	1,370
1	1,384
2	1,350
3	1,351
4	1,350
5	1,351
10	1,352
20	1,350

Demnach ist also eine Mindestwartezeit von 2 Min. einzuhalten, um konstante Werte zu bekommen. Für die spätere Analyse ist sicherheitshalber eine Wartezeit von 5 Min. vorgeschrieben worden.

Eine weitere Fehlerquelle kann durch die Reihenfolge der Zugabe der Lösungen beim Mischen von Farblack und Probelösung entstehen. Man erhält stets etwas verschiedene Werte, wenn man einmal den Farblack in die Probelösung fließen läßt und das andere Mal die Probelösung zu dem Farblack gibt. Diese Erscheinung hängt wohl mit der [noch nicht geklärten[1])] Beobachtung zusammen, daß die Oxyanthrachinone mit Zirkon verschieden gefärbte Verbindungen ergeben, je nachdem ob Alizarinüberschuß vorliegt (brauner Niederschlag) oder Zirkonüberschuß (rotvioletter Niederschlag). Gibt man z. B. zu einer Alizarinlösung einige Tropfen einer Zirkonlösung, so bildet sich ein brauner Niederschlag; gibt man umgekehrt einige Tropfen Alizarinlösung zu einer Zirkonlösung, so bildet sich ein roter Niederschlag, der sich je nach der Lösungskonzentration sofort zu einem roten Farblack auflösen kann.

Erhitzt man die Proben durch kräftiges Sieden auf der Heizplatte, so wird diese Erscheinung meist ausgeglichen, d. h. beide Mischungsarten ergeben später den gleichen Meßwert. Anders ist es jedoch, wenn man die Proben im Wasserbad erhitzt. Die hierbei etwas verzögerte Reaktion läßt den erwähnten Effekt mehr oder weniger deutlich in Erscheinung treten (je nach Erhitzungsdauer). Um diese letzte Fehlerquelle also gleichfalls auszuschalten, ist im späteren Analysengang vorgeschrieben worden, stets einheitlich erst die Probelösung abzumessen und dann den Farblack zuzugeben. Diese Reihenfolge bei der Mischung beider Lösungen hat sich als die zweckmäßigste herausgestellt.

5. Das Salzsäure-Borax-Lösungsverfahren.

a) Das Lösen der Fluoride.

Von den technisch hauptsächlich in Frage kommenden Fluoriden sind praktisch unlöslich wohl nur der Flußspat (CaF_2) und der Kryolith (Na_3AlF_6 bzw. K_3AlF_6). Alle anderen Fluoride oder Fluoridkomplexe sind mindestens in verdünnter Salzsäure klar löslich. Bereits H. de Boer und I. Basart haben nun in der bereits erwähnten Arbeit gefunden, daß sich z. B. Flußspat sehr leicht löst, wenn man der Salzsäure gleichzeitig Zirkonsalze beifügt. Dieses Lösungsverfahren schaltet hier zwar wegen der Verwendung von Zirkon aus, zeigt aber den grundsätzlichen Weg, der hier zu beschreiten war: Die Lösung unlöslicher Fluoride durch Zugabe stark komplexbildender Elemente. So erwähnt bereits F. Pavelka[2]), daß sich Flußspat mit Salzsäure in Gegenwart von Borsäure quantitativ löst, offenbar unter Bildung von Bor-Fluorkomplexen. Es konnte nun nachgewiesen werden, daß sich auch Kryolith unter den gleichen Bedingungen sehr gut aufschließen läßt. Da also dieser „nasse Boraxauf-

[1]) F. Feigl, a. a. O. S. 103. — [2]) Mikrochemie **6**, 149 (1927).

schluß" für die beiden wichtigsten unlöslichen Mineralien einwandfrei angewendet werden konnte, wurden alle anderen Fluoride nach dem gleichen Verfahren aufgeschlossen, unabhängig davon, ob sie an sich löslich waren oder nicht.

Bei diesem Aufschlußverfahren (das ja in Glasgefäßen durchgeführt werden muß) war zu befürchten, daß in der stark sauren Lösung gegebenenfalls das Glas angegriffen wird. Diese Befürchtung hat sich jedoch nicht bestätigen können. Im Gegenteil konnte beim Aufschluß von Flußspat festgestellt werden, daß die (in einem Fall zu 30%) aus SiO_2 bestehende Gangart in keiner Weise angegriffen wurde. Selbst bei stärkerem Kochen von reinen Flußspatproben mit Salzsäure (1:1) und Borax unter Zusatz von 10% reinem Quarzpulver, wurde nach der Filtration stets die gleiche Menge SiO_2 wiedergefunden. Die hier gebildeten Bor-Fluorkomplexe verhindern offensichtlich jeden Angriff auf SiO_2. Aus diesem Grunde ist also der Zusatz von Borax beim Lösen in starker Salzsäure auch bei den an sich leicht löslichen Fluoriden unerläßlich, um jedem Angriff der Glaskieselsäure und damit der Bildung von flüchtigem SiF_4 vorzubeugen.

[Die Tatsache, daß SiO_2 in Gegenwart von Fluor in starker Säure nicht angegriffen wird, wenn man gleichzeitig Borsäure zugibt, ist übrigens bereits von W. T. Schrenk und W. H. Ode[1]) nachgewiesen worden. Sie bestimmen u. U. einwandfrei die Kieselsäure im Flußspat durch dessen Lösen in mit Borsäure gesättigter Überchlorsäure (und anderen Säuren). Sie geben an, daß etwa sich bildender Fluorwasserstoff sich sofort mit der Borsäure zu BF_3 verbindet, das Kieselsäure bzw. die Glaswandungen nicht angreift.]

Weiterhin bestand auch die Möglichkeit, daß sich die gebildeten Bor-Fluorverbindungen verflüchtigen konnten. Bei der später beschriebenen Behandlungsweise konnte jedoch keine Abnahme der Fluorwerte festgestellt werden, so daß in dieser Hinsicht keine weiteren Versuche angestellt wurden, zumal die in der Folge beschriebene Arbeitsweise beim Aufschluß etwa wirklich flüchtige Bestandteile sowieso zurückhält.

Die genaue Arbeitsweise beim Aufschluß ist im folgenden näher beschrieben.

b) Die Arbeitsweise.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien:

I. Borax (gebrannt, zur Analyse).

II. Salzsäure (220 *g* HCl je Liter): Herstellung nach der unter 2a beschriebenen Vorschrift.

III. Natronlauge, 13%ig: Mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 *g* löst man 1.3 *kg* Natriumhydroxyd, zur Analyse, in genau 10 Liter destilliertem

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 201 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 346 (1930).

Wasser. (Es empfiehlt sich auch hier, die Konzentration durch Titration von 10 *ccm* der fertigen Lauge mit 0,5 n-Salzsäure zu kontrollieren.)

IV. Zirkon-Alizarin-Farblack: Der bereits S. 163 angeführte Farblack wird mit Wasser im Verhältnis von 1:1 verdünnt.

Die Einwage: Die Menge der Einwage des Fluorids richtet sich nach dem Fluorgehalt bzw. nach dem Meßbereich der Eichkurve. Dabei wählt man die Einwage zweckmäßig so, daß der theoretisch höchstmögliche Fluorgehalt mit dem höchsten Wert der Kurve zusammenfällt.

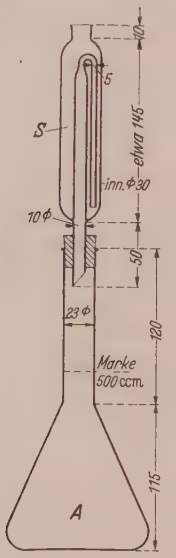


Abb. 15.
Siedeaufsatz und Lösungskolben zum Aufschluß unlöslicher Fluoride mit Borax und Salzsäure.

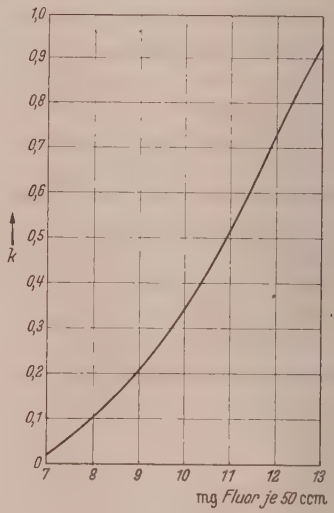


Abb. 16.
Calciumfluorid-Eichkurve. Meßbereich bei 0,2 *g* Einwage = 35 bis 65% Fluor.

Beispiel: Der höchste Kurvenwert der in Abb. 16 wiedergegebenen Kurve beträgt k = 0,927 bei 13 *mg* F je 50 *ccm* Probelösung. Die Einwage von CaF_2 müßte bei einem theoretischen F-Gehalt von 48,67% also 0,267 *g* betragen, oder besser rund 0,270 *g*, unter der Voraussetzung, daß die gelöste Probe auf ein Volumen von 500 *ccm* verdünnt war. Die Einwage gibt man in einen 500 *ccm*-Meßkolben von Erlenmeyerform (siehe Abb. 15). Dazu wägt man möglichst genau (Apothekerwaage $\pm$ 0,05 *g* Genauigkeit) 3 *g* Borax.

Der Aufschluß: In den Kolben gibt man darauf mittels Pipette 75 *ccm* Salzsäure (220 *g* HCl/*l*) und verschließt ihn mit dem in Abb. 15 dargestellten Siedeaufsatz. Nachdem man den Siedeaufsatz bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt hat, stellt man den Kolben

auf eine Kochplatte. Durch Unterlegen einer Asbestplatte erhitzt man etwa 10—15 Min. lang bis zum gelinden Sieden, jedoch nicht solange, daß das Wasser im Siedeaufsatz heiß wird: dieses Wasser soll nicht über 40^0 erwärmt werden.

Nach beendetem Aufschluß stellt man den Kolben auf kalte Fliesen. Das eintretende Vakuum saugt das Wasser aus dem Siedeaufsatz heftig zurück. Das abgesaugte Wasser wird solange (anteilweise) immer wieder ersetzt, bis kein Wasser mehr nachgesaugt wird. Dadurch erreicht man bei gleichzeitiger Spülung des Aufsatzes eine Verdünnung bzw. Kühlung der im Kolben befindlichen Lösung auf eine Temperatur, die ein Entweichen von HCl-Gas unmöglich macht.

(Bei dem Nachfüllen des kalten Wassers in den Siedeaufsatz ist darauf zu achten, daß das Wasser stets erst restlos abgesaugt ist, ehe neues Wasser nachgefüllt wird. Andernfalls wird das Vakuum zu hoch und der Kolben kann eingedrückt werden.)

Von dem so auf 50—60^0 abgekühlten Kolben kann der Aufsatz sofort entfernt werden. Mittels Pipette gibt man dann genau 100 *ccm* Natronlauge (13%ig) hinzu und kühlt weiter ab. Zum Schluß füllt man die Lösung bei Zimmertemperatur bis zur Marke auf 500 *ccm* auf.

Die Reaktion: Von der auf 500 *ccm* aufgefüllten Lösung entnimmt man aus einer Bürette (!) genau 50 *ccm* in ein trockenes 100 *ccm*-Meßkölbchen, das zweckmäßig im Hals, oberhalb der Inhaltsmarke, eine kugelige Erweiterung hat. Dazu gibt man gleichfalls aus einer Bürette — 45 *ccm* des Farblackes und schüttelt die Lösung durch. So läßt man die Lösung zunächst etwa 5 Min. lang stehen (Wartezeit!).

Danach erhitzt man das Kölbchen auf einer kräftigen Kochplatte möglichst schnell zum Sieden. Nach dem ersten Aufwallen der Lösung stellt man den Kolben anschließend in ein kochendes Wasserbad und beläßt ihn darin möglichst genau 30 Min. lang ($\pm$ 1 Min.). — Dabei ist darauf zu achten, daß der Kolben nicht unmittelbar auf den Boden des Wasserbades zu stehen kommt. Zweckmäßig legt man deshalb ein etwa 10—20 *mm* vom Boden entferntes kräftiges Drahtnetz oder eine durchlochte Exsiccatoreneinlage aus Porzellan in das Wasserbad. — Ferner ist zu beachten, daß bei Serienanalysen der Inhalt der 100 *ccm*-Kölbchen möglichst gleichmäßig zum Sieden gelangt, bevor diese in das Wasserbad gestellt werden. Differiert die Zeitdauer bis zum Sieden der Lösungen untereinander mehr als 1 Min., so ist dies bei der Erhitzungsdauer im Wasserbad zu berücksichtigen; es kommt lediglich auf die Zeitdauer im Wasserbad an, die möglichst genau 30 Min. betragen soll.

Nach Beendigung der Siedezeit von 30 Min. stellt man den Kolben sofort in fließendes kaltes Wasser und läßt etwa 5 Min. lang abkühlen.

Die Filtration: Die abgekühlte Lösung wird anschließend über eine mit Kieselgur gedichtete Filternutsche (siehe S. 165) in ein etwa

150 *ccm* fassendes Saugfläschchen filtriert. Die ersten 20 *ccm* des Filtrates verwirft man zunächst, besonders wenn die Filter noch feucht waren. Das klare, gelb gefärbte Filtrat kann sofort zur Messung im Photometer verwendet werden.

Die colorimetrische Messung: Die klaren gelben Filtrate füllt man je nach der Intensität der Gelbfärbung in eine entsprechende Küvette des Photometers (2—3 *cm* Schichtdicke) und mißt die Extinktion mit dem Filter Hg 436 (Hagephotlampe). In den Vergleichsstrahlengang setzt man die gleiche Küvette mit destilliertem Wasser. Die Extinktion wird stets auf 1 *cm* Schichtdicke berechnet. (k = Extinktionskoeffizient).

War die Probelösung ursprünglich gefärbt (z. B. bei Eisenfluorid), so wird an Stelle der Küvette mit Wasser eine solche mit der verdünnten ursprünglichen Lösung in den Vergleichsstrahlengang gesetzt. Zu diesem Zweck mischt man 50 *ccm* der Probelösung gleichzeitig mit 45 *ccm* destilliertem Wasser (also ohne Farblack). Diese Lösung muß bei etwaigen Trübungen allerdings vorher filtriert werden, bevor sie in die Küvette gefüllt wird.

Die Berechnung: Zur Ermittlung des Fluorgehaltes ist eine Eichkurve erforderlich (siehe später). Aus dieser Kurve ermittelt man die Fluormenge für die verwendeten 50 *ccm* Probelösung in *mg* F bis zu zwei Stellen hinter dem Komma. Der Prozentgehalt an Fluor berechnet sich aus diesem Wert sinngemäß zu:

$$\frac{mg\ \text{F}/50\ ccm}{\text{Einwage in } g} = \%\ \text{F}.$$

Hat man die Eichkurve nicht mit dem gleichen Fluorid ermittelt wie die Probe, so muß der gefundene Wert noch mit den entsprechenden in Tabelle III (S. 176) wiedergegebenen Faktoren multipliziert werden.

Diese für alle Fluoride gültige Arbeitsweise erfährt eine kleine Änderung, wenn die Probe nach dem Aufschluß durch Gangart, abgeschiedene Kieselsäure oder andere Abscheidungen zu stark getrübt ist. Solche Proben filtriert man nach dem Auffüllen der Lösung auf 500 *ccm* erst noch durch ein trockenes Filter. Wie bereits früher erwähnt, hat die z. B. bei Flußspat abgeschiedene Gangart (bestehend aus Kieselsäure oder Bariumsulfat) an sich keinen Einfluß auf die Reaktion; eine vorherige Filtration ist deshalb nur bei stärkeren Verunreinigungen erforderlich, oder wenn die (gefärbte!) Probelösung zur Kompensationsmessung benutzt werden muß. Von den später insgesamt 14 untersuchten Fluoriden hat sich nur bei den folgenden eine veränderte Arbeitsweise als notwendig erwiesen.

Bleifluorid: Vor der Salzsäurezugabe schlämmt man die Probe mit dem Borax zusammen mit etwa 100 *ccm* Wasser an. Dann setzt man die Salzsäure und gleichzeitig auch die Natronlauge zu und erhitzt

so bis auf etwa 80—90° unter öfterem Umschwenken der Lösung. Die dann auf etwa 400 *ccm* verdünnte Lösung wird möglichst etwas unter Zimmertemperatur in fließendem Wasser gekühlt und dann bis zur Marke aufgefüllt. Hierbei scheidet sich dann $PbCl_2$ in den bekannten feinen Nadeln aus. Nach kurzem Absitzen wird die Lösung durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. — (Das Bleifluorid in der Salzsäure allein mit dem Borax zu lösen, ist erfolglos, da die zusammenbackenden Bleisalze eine Zersetzung des Bleifluorids z. T. verhindern können.)

Alkalisilicofluorid: Es gilt hier das gleiche wie das unter Bleifluorid Gesagte. Schlämmt man vorher nicht mit Wasser an, so verhindert die sich in gallertartigen Klumpen abscheidende Kieselsäure u. U. die weitere Zersetzung des Materials. — Eine Filtration empfiehlt sich gleichzeitig, da die Kieselsäure leicht die Bürette verstopfen kann, bzw. die spätere Filtration des Farblackes erschwert.

Flußspat: Im allgemeinen ist eine Filtration durch einfache Dekantation von der schweren Gangart zu umgehen. Geringe Trübungen können überhaupt vernachlässigt werden.

Die Verwendung des Siedeaufsatzes beim Lösungsprozeß ist im allgemeinen überhaupt nur bei schwerlöslichen Substanzen wie Flußspat oder Kryolith erforderlich. Die meisten Fluoride sind mindestens in Salzsäure in Gegenwart von Borax klar löslich nach kurzem Erwärmen der von vornherein zugleich mit Natronlauge versetzten Lösung auf etwa 90°.

c) Die Ermittlung der Eichkurve.

Voraussetzung der Ermittlung einer Eichkurve ist eine Substanz mit bekanntem Fluorgehalt. Wie bereits unter 2d erwähnt, ist streng genommen die Ermittlung der Eichkurve stets nur mit dem gleichen Fluorid statthaft, das untersucht werden soll. Mit genügender Genauigkeit läßt sich jedoch das Lösungsverfahren anwenden, wenn man die Kurve einfacher mit CaF_2 oder NaF ermittelt und bei der Untersuchung anderer Fluoride die nach dieser Weise ermittelten Werte mit den in Tabelle III (S. 176/77) bereits angeführten Faktoren multipliziert.

Eine Substanz mit genau definiertem Fluorgehalt läßt sich am besten in Gestalt von CaF_2 oder NaF herstellen. In der Folge seien zwei Verfahren zur Herstellung reinster Präparate wiedergegeben.

Calciumfluorid: In einer geräumigen Platinschale schlämmt man etwa 10 *g* Calciumcarbonat (reinst, zur Silicatanalyse) mit etwa 20 *ccm* destilliertem Wasser an. Dazu gibt man tropfenweise reinste (rückstandfreie!) Fluorwasserstoffsäure (40%ig), bis kein Aufbrausen von entweichendem Kohlendioxyd mehr zu bemerken ist. Nun setzt man weitere 10 *ccm* der Flußsäure zu und dampft das Ganze zur Trockne. Den getrockneten Rückstand glüht man bei bedeckter Schale etwa 20—30 Min. bei dunkler

Rotglut. Das so erhaltene Präparat pulverisiert man im Achatmörser, durchfeuchtet das Pulver in der Platinschale nochmals mit etwas Flußsäure und dampft erneut zur Trockne. Anschließend trocknet man im Trockenschrank etwa 2 Stdn. bei 120°. Das dann wieder pulverisierte Calciumfluorid kann mit dem theoretischen Wert von 48,67% F in Rechnung gesetzt werden.

Natriumfluorid: In eine geräumige Platinschale gibt man etwa 10 *g* reinstes Natriumhydroxyd (in Plätzchen) und löst es in möglichst wenig destilliertem Wasser. Die kalte Lauge neutralisiert man mit reinster Fluorwasserstoffsäure und gibt weiter etwa 5 *ccm* derselben Säure im Überschuß zu. Nunmehr dampft man ebenfalls zur Trockne. Der erhaltene Rückstand besteht jetzt fast restlos aus saurem Fluorid ($NaHF_2$), weshalb man die Schale unter einem Abzug bei etwa 600 bis 700° C 1 Stde. lang glüht; das so erhaltene Natriumfluorid entspricht genau der theoretischen Zusammensetzung und kann mit 45,24% F in Rechnung gesetzt werden.

Das gepulverte Natriumfluorid muß sich völlig rückstandfrei in destilliertem Wasser lösen. Eine Lösung von 1 *g* Fluorid in 100 *ccm* heißem Wasser soll nach Zugabe von Phenolphthalein mit 1 Tropfen 0,1 n-Natronlauge deutlich rot gefärbt werden.

Die Eichkurve ermittelt man dann nach Einwage der entsprechenden Mengen von diesem Calciumfluorid oder Natriumfluorid und verfährt im übrigen genau nach der oben beschriebenen Arbeitsweise. Um die in Abb. 16 (S. 184) wiedergegebene Eichkurve zu ermitteln, wurden die folgenden Einwagen berechnet:

Kurvenpunkt *mg* F/50 *ccm*	Einwage NaF je 500 *ccm* Versuchslösung *g*	Einwage CaF_2 je 500 *ccm* Versuchslösung *g*
7	0,1548	0,1438
8	0,1768	0,1644
9	0,1990	0,1850
10	0,2211	0,2056
11	0,2437	0,2261
12	0,2652	0,2466
13	0,2874	0,2671

Die gemessenen Extinktionskoeffizienten (Extinktion, dividiert durch die Schichtdicke in *cm*) werden dann, wie üblich, in das Kurvenfeld eingetragen. Um die Fluorwerte auf Millimeterpapier noch bis zu $^1/_{100}$ *mg* F ablesen zu können, wählt man für die Abszisse eine Teilung von 5 *cm* je 0,01 k und für die Koordinate gleichfalls 5 *cm* je 1 *mg* F (siehe Abb. 16, S. 184).

Die so ermittelte Kurve ist eindeutig in ihrem Verlauf und jederzeit reproduzierbar. Da der Kurvenverlauf stets von der verwendeten Farblackkonzentration abhängig ist, muß die Kurve mit jedem neuen Farblackvorrat neu ermittelt werden. Es ist nicht gelungen, eine stets genaue Farblackkonzentration zu erzielen, da die in Frage kommenden Chemikalien (Zirkonhydroxyd und alizarinsulfosaures Natrium) nicht in genügender (konstanter) Reinheit käuflich sind. Aus diesem Grunde ist folgendes zu beachten: Die in Abb. 16 (S. 184) dargestellte Kurve gibt den normalen Verlauf einer Kurve wieder. Sie stellt einen bestimmten Ausschnitt der früher (in Abb. 11, S. 165) dargestellten Kurve aus dem Gebiet der Alizarinausscheidung dar. Wenn also bei geringen Abweichungen der Farblackkonzentration Verschiebungen der Endwerte der Kurve auftreten, so ist darauf zu achten, daß das untere Ende der Kurve einen Neigungswinkel von etwa 30° nicht unterschreitet. Die Kurve soll also einerseits nicht zu flach auslaufen. Andererseits soll das obere Ende der Kurve noch fast gradlinig bei starker Steigung auslaufen, ohne einen stärkeren Abfall der Neigung. Anderenfalls sind sowohl bei den niedrigen als auch bei den höheren Werten Streuungen zu erwarten.

Der Meßbereich der dargestellten Kurve beträgt bei einer durchschnittlichen Einwage von 0,25 *g* Probesubstanz also 28—52% Fluor. Die unter- oder oberhalb dieses Bereiches liegenden Fluorwerte werden durch höhere oder niedrigere Einwagen korrigiert, so daß wohl alle in Frage kommenden Fluoride damit untersucht werden können.

Die nach dem Lösungsverfahren in Borax-Salzsäure ermittelten und bereits in Tabelle III (S. 176/77) wiedergegebenen Analysenwerte sind übrigens mit Eichkurven errechnet worden, die einen weiteren Ausschnitt der in Abb. 16 (S. 184) abgebildeten Kurve darstellen. Und zwar sind die drei Kurvenpunkte 10, 11 und 12 besonders in größerem Maßstab dargestellt, indem für je 0,1 k 10 *cm* und für je 1 *mg* F gleichfalls 10 *cm* gewählt wurden. Diese verkürzte Kurve umfaßt zwar nur einen Meßbereich von 50 –60% F (bei 0,2 *g* Einwage), genügt aber wohl in den (meisten) Fällen der Praxis, wo die gleiche Substanz auf einen garantierten Reinheitsgrad untersucht werden soll, dessen zulässige Schwankung wohl kaum 10% F übersteigen dürfte. Außerdem gestattet diese Kurve ein genaueres Ablesen der Fluorwerte. Eine solche Kurve ist in Abb. 17 (S. 190) dargestellt.

Tabelle V (S. 191) gibt schließlich einige Werte von durchgeführten Flußspat- und Kryolithanalysen wieder. Die Eichkurven hierzu sind mit CaF_2 bzw. Na_3AlF_6 ermittelt worden; die Kryolithwerte sind zum Vergleich noch einmal durch Multiplikation der aus der CaF_2-Kurve errechneten Werte mit dem Faktor 0.205 (siehe Tabelle III, S. 176/77) ermittelt worden. Die „gegebenen" Werte für Fluor sind nach dem später erwähnten Überchlorsäure-Destillationsverfahren bestimmt worden.

Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß mit dem Salzsäure-Borax-Lösungsverfahren sehr gut brauchbare Werte zu erzielen sind, wenn es sich um eindeutige Fluoride handelt. Die jeweils in drei besonderen Einwagen gefundenen Werte stimmen mit einer Fehlertoleranz von $\pm$ 0,02% gut überein, wenn die Eichkurve mit dem gleichen Material ermittelt worden ist wie die untersuchten Proben.

Die drei letzten Proben in der Tabelle (Kryolith und Chiolith) zeigen übrigens, daß die Berechnung der Werte unter Zuhilfenahme empirischer Faktoren (Faktor 1,205 bei CaF_2-Eichbasis) u. U. zu Fehlwerten führen kann. Dies ist — wie hier beim Kryolith — dann der Fall, wenn das gelöste Fluorid mehrere Kationen enthält. Der hier beim Kryolith verwendete Faktor von 1,205 ist mit einem eindeutigen, der Formel Na_3AlF_6 entsprechenden Kryolith berechnet worden. Liegt nun bei den Proben nicht gleichfalls genau das Verhältnis von $3\,NaF : AlF_3$ vor, dann ist der Faktor falsch. So wird bei dem Kryolith 85 z. B. 0,32% zuviel und bei dem Chiolith 388 0,42% zu wenig Fluor gefunden, da im ersteren Fall offenbar mehr NaF und im letzteren mehr AlF_3 vorgelegen hat.

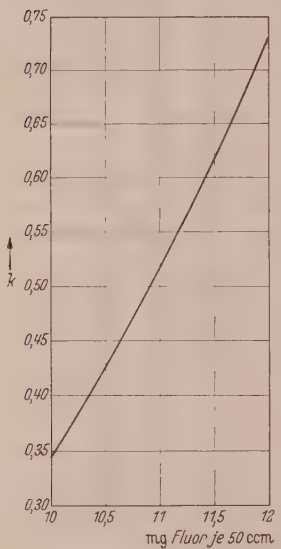


Abb. 17.
Calciumfluorid-Eichkurve. Ausschnitt aus der Kurve in Abb. 16.

d) Begrenzung des Salzsäure-Borax-Verfahrens.

Bei dem Lösungsverfahren in Borax-Salzsäure handelt es sich keineswegs um ein Universalverfahren. Es ist eigentlich ausschließlich für höhere Fluorgehalte, etwa in den Grenzen zwischen 15 und 75% gedacht. Außerdem ist Vorraussetzung, daß es sich um eindeutige natürliche oder technische Fluoride handelt, deren Gangart oder technische Verunreinigungen innerhalb einer tragbaren Grenze liegen (soweit sie in Salzsäure löslich sind und die Reaktion nach den im Abschnitt 2 erwähnten Ausführungen nicht störend beeinflussen). Sind diese begleitenden Verunreinigungen überhaupt unlöslich in Salzsäure (Kieselsäure, Quarz!), so stören sie in keiner Weise.

In bedingterem Sinne lassen sich auch noch fluoridhaltige technische Produkte nach dem Verfahren untersuchen, wenn ihr Fluorgehalt nicht zu niedrig liegt, um etwa durch zu große Einwagen innerhalb der Eichkurve zu bleiben. In viel höherem Maße ist hier aber Grundbedingung, daß die neben dem Fluorid vorliegenden Hauptbestandteile des Produktes in Säure unlöslich sind. Trotzdem ließ sich z. B. ein aus Gesteins-

silicaten, Kalk und Flußspat in bestimmtem Verhältnis zusammengesetztes Schweißpulver noch sehr gut wie folgt untersuchen: Die Werkskontrolle verlangte von diesem Pulver, daß der Flußspatgehalt nur innerhalb einer engen Grenze von 25—26% CaF_2 variieren dürfe. Es

Tabelle V.

Probematerial	Gegeben % F	Gefunden % F: Eichkurve mit CaF_2 ermittelt	Gefunden % F: Eichkurve mit Na_3AlF_6 ermittelt	Bemerkungen
Flußspat I	48,30	48,30 48,30 48,32	—	—
Flußspat 480	48,55	48,50 48,52 48,52	—	Gangart: 2,72% SiO_2 7,00% $BaSO_4$ 0,40% $CaCO_3$
Flußspat 484	43,26	43,29 43,27 43,27	—	Gangart: 3,28% SiO_2 6,45% $BaSO_4$ 0,38% $CaCO_3$
Flußspat V	33,07	33,08 33,06 33,08	—	Gangart: 29,84% SiO_2
Kryolith I	53,79	53,81 53,81	53,80 53,78 53,77	Die mit der CaF_2-Kurve ermittelten Werte sind mit dem Faktor 1,205 berechnet.
Kryolith 85	55,48	54,80 54,82	55,48 55,48 55,46	
Chiolith 388	37,47	37,05 37,05	37,45 37,47 37,45	

wurde deshalb eine Eichkurve mit genau synthetischen Mischungen dieses Pulvers ermittelt, die es gestattet, CaF_2-Gehalte innerhalb von 15—35% zu bestimmen. Die nunmehr durchgeführten Analysen ergaben noch sehr genaue Resultate mit einer Toleranz von $\pm$ 0,03% CaF_2.

Trotzdem ist das Verfahren allgemein nur für eindeutige Fluoride zu empfehlen, wenn man genaue Resultate erzielen will. Zuverlässig sind die Werte aber auch nur, wenn man die Eichkurve mit dem gleichen Material ermittelt, das untersucht werden soll. Ganz ungeeignet ist das

Verfahren für geringe Fluorgehalte, etwa unterhalb 5%. Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß außer den erwähnten störenden Einflüssen noch diejenigen Anionen die Bestimmung unmöglich machen, die an sich als störende Faktoren von der qualitativen Anwendung der Zirkon-Alizarin-Fluorreaktion her bekannt sind, also Thiosulfate, Phosphate, Arsenate, Oxalate usw.

Um von allen erwähnten störenden Einflüssen überhaupt unabhängig zu sein, ist dann das im II. Teil der Arbeit beschriebene Überchlorsäure-Destillationsverfahren entwickelt (besser modifiziert) worden, das in allen Zweifelsfällen sehr gut als Schiedsverfahren zu empfehlen ist.

Die colorimetrische Bestimmung von Fluor in einfachen und komplexen Fluoriden mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes.

Von

F. Richter.

Veröffentlichung aus dem chem. Laboratorium der Fa. „Agil-Chemie", Berlin-Oberschöneweide.

[Eingegangen am 1. April 1942.]

II. Teil.

Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) ist die Anwendung der colorimetrischen Bestimmung von Fluor mit Zirkon-Alizarin-Farblack im Prinzip erläutert und die praktische Durchführung des Verfahrens beim Lösen der Fluoride in Borax-Salzsäure beschrieben worden. Durch eine Reihe störender Faktoren ist dieses Verfahren jedoch nur bedingt anwendbar, am zweckmäßigsten nur für Fluoride mit hohen Fluorgehalten. Alle die Zirkon-Alizarin-Reaktion störenden Einflüsse lassen sich jedoch ausschalten, wenn man die Fluoride durch Aufschluß mit Überchlorsäure in Gegenwart von Kieselsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure destilliert. Die auf diese Art anfallenden Destillate enthalten unabhängig von der Art der verwendeten Fluoride oder fluoridhaltigen Substanzen nur Kieselfluorwasserstoffsäure (bzw. HF). Es ist nur die eine Voraussetzung zu erfüllen, daß sich die Probesubstanzen — richtiger die in der Substanz enthaltenen Fluorverbindungen — mit Überchlorsäure quantitativ zersetzen. Es sind jedoch nur wenige nicht mit Überchlorsäure zersetzbare Substanzen bekannt, so daß also in gewissem Sinne von einer allgemeinen Anwendbarkeit des Verfahrens zu sprechen wäre.

[1]) Diese Ztschrft. **124**, 161 (1942).

6. Die Überchlorsäure-Dampfdestillation.

a) Vorbemerkungen.

Das Verfahren, Fluor in Gegenwart von Kieselsäure und Überchlorsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure zu verflüchtigen bzw. zu destillieren, ist im Prinzip bekannt und u. a. von H. H. Willard und O. B. Winter[1]) beschrieben worden. Praktisch ist das Verfahren aber nicht für hochprozentige Fluoride, sondern fast ausschließlich für Substanzen eingeführt, die Fluor nur als Begleiter in geringen Mengen enthalten. In Deutschland ist das Verfahren insbesondere für Rohphosphate[2]) angewendet worden, d. h. auf dem gleichen Gebiet, von dem die Arbeit von H. H. Willard und O. B. Winter ausgeht. Die Autoren führten die Destillation aber ausschließlich als Mikroverfahren durch; die maximal größte Fluormenge, die sie destilliert haben, beträgt 25—27 *mg* Fluor. Bei den von ihnen untersuchten Rohphosphaten und Apatiten beträgt die höchste Fluormenge sogar nur 10 *mg*.

Versucht man das Destillationsverfahren auch für höhere Fluormengen (als Makroverfahren) anzuwenden, so erhält man zwar gleichfalls quantitative Fluorausbeuten, jedoch ist unter den von Willard und Winter angeführten Arbeitsbedingungen eine Anätzung der Glaswandungen nicht zu vermeiden. Eigene Beobachtungen bei Anwendung des Makroverfahrens unter allen möglichen Variationen der Versuchsbedingungen zeigten z. B., daß bei einer Höchstmenge von etwa 100 *mg* destillierten Fluors bereits nach 20—30 Bestimmungen so starke Anätzungen — besonders in den kälteren Teilen der Apparatur — beobachtet wurden, daß eine weitere Verwendung der Apparatur in Frage gestellt war.

Um die von Willard und Winter angegebene Arbeitsweise kurz zu skizzieren, sei sie hier im Prinzip angeführt. Die Destillation soll so durchgeführt werden, daß die in einem Rundkolben siedende Lösung — bestehend aus Überchlorsäure, der Probesubstanz und dem Kieselsäurespender (Quarz, Glasperlen u. a.) — möglichst eine konstante Temperatur von 135° C hat. Dies wird durch Zufließenlassen von kaltem Wasser während der Destillation erreicht. Die Erhitzung der Lösung erfolgt durch unmittelbare Beheizung des Destillationskolbens mit einer Gasflamme. — Als störende Faktoren erwähnen die Autoren größere Mengen von Aluminiumsalzen, organische Substanzen (Pflanzenasche!) und die Anwesenheit von Kieselsäure in Gelform (Kieselgallerte). Ersteres verzögert die Zersetzung der Fluoride. Die organischen Substanzen können Überschlorsäure zum Teil unter heftigen Explosionen reduzieren unter Bildung von freiem Chlor. Schließlich verhindert die Gegenwart von Kieselgel die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [2]) Siehe u. a. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, Nichtmetallische Stoffe, S. 133 (1939).

quantitative Verflüchtigung des Fluors als H_2SiF_6, wahrscheinlich unter Bildung nichtflüchtiger Oxyfluoride, wie sie z. B. bei der Verflüchtigungsmethode als Siliciumtetrafluorid (SiF_4) mit wasserfreier Schwefelsäure sehr leicht gebildet werden können [siehe hierzu auch die Angaben von D. S. Reynolds und K. D. Jacob[1])].

Willard und Winter geben nun an, daß die auf diese Art erfolgende Destillation eine quantitative Verflüchtigung des Fluors als H_2SiF_6 gewährleistet. Den wirklichen Beweis hierzu haben sie nicht erbracht; sie schließen auf diese Tatsache lediglich durch äußere Beobachtung der nicht angeätzten Glaswandungen der Apparatur. Selbst bei Anätzung der Glaswandungen wäre zwar im Destillat stets H_2SiF_6 zu vermuten, jedoch ist die unmittelbare, primäre Bildung von H_2SiF_6 in der Lösung — ohne beobachtete Anätzung der Apparatur — damit keineswegs eindeutig bewiesen. So führen die Autoren z. B. an, daß die beste Versuchsbedingung bei Verwendung einfacher Glasperlen erreicht wird unter der Voraussetzung, daß eine Siedetemperatur der Lösung von 135° C nicht überschritten wird. Es läßt sich hierbei aber keine einleuchtende Erklärung dafür geben, weshalb gerade nur die Glasperlen und nicht etwa auch die Glaswandungen des Kolbens gleichzeitig als Kieselsäurespender dienen. Bemerkenswert hierbei ist die Angabe der Autoren, daß trotzdem Anätzungen der Glaswand beobachtet werden, wenn entweder die Temperatur wesentlich über 150°C steigt, oder wenn mehr als 10 *mg* Fluor destilliert werden.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang nun die über das „System aus Kieselsäure und Flußsäure" von Emil Bauer[2]) gemachten Feststellungen, so verdienen insbesondere folgende Tatsachen Beachtung:

1. Eine siedende, genau 13,3%ige Kieselfluorwasserstoffsäure entsendet einen Dampf, der genau in dem Verhältnis von 2 HF : SiF_4 dissoziiert ist; sowohl der Dampf dieser Säure als auch das Kondensat ätzen keine Glaswand oder Kieselsäure.

2. Kieselfluorwasserstoffsäure von höherer Konzentration als 13,3% entsendet einen Dampf, bei dem das Gleichgewicht $2\,HF \rightleftarrows SiF_4$ nach rechts verschoben wird; er enthält mehr SiF_4 als dem ursprünglichen Mol-Verhältnis entspricht. Sowohl der Dampf als auch das Kondensat dieser Säure ätzt Glas in hohem Maße. Die Anätzung ist dann insbesondere an den kälteren Teilen der Destillationsapparatur zu beobachten unter Zersetzung des überschüssigen Siliciumfluorids nach der bekannten Gleichung

$$SiF_4 + 3\,H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 4\,HF.$$

3. Eine Kieselfluorwasserstoffsäure von geringerer Konzentration als 13,3% entsendet beim Sieden einen Dampf, bei dem das Gleichgewicht $2\,HF \rightleftarrows SiF_4$ nach links verschoben ist; der Dampf enthält also mehr

[1]) Ind Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 366 (1931). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **48**, 483 (1904).

Fluorwasserstoff als dem Gleichgewicht entspricht. Der Dampf dieser Säure ätzt nun trotz des HF-Überschusses in keiner Weise die Glaswandungen an. Erst das Kondensat kann unter Umständen Glaswandungen angreifen, da ja im Augenblick der Tropfenbildung freier Fluorwasserstoff vorhanden ist.

Diese Tatsachen beweisen zunächst nur, daß bei der Methode der Verflüchtigung als Kieselfluorwasserstoffsäure die in der Lösung (vorübergehend) gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure entweder 13,3% oder weniger H_2SiF_6 enthalten muß, wenn Anätzungen der Glaswandungen vermieden werden sollen. Dies erklärt also die obigen Feststellungen von Willard und Winter, daß keine Anätzungen beobachtet werden, wenn die Fluorkonzentration sehr gering ist — unter ihren genannten konkreteren Bedingungen — also unter 10 *mg* F liegt. Hierbei wird offenbar stets ein Dampf entsendet, der mehr oder weniger HF-Überschuß hat. Steigt die Fluorkonzentration wesentlich höher oder wird umgekehrt durch eine erhöhte Siedetemperatur das Vorliegen einer konzentrierteren Säure angezeigt (so daß also zu wenig Wasserdampf gebildet werden kann), so treten Anätzungen auf, weil der Dampf offenbar einen Überschuß von SiF_4 enthält. Anätzungen der Destillationsapparatur sind also nur dann zu vermeiden, wenn bei genügendem Überschuß von gleichzeitig entsendetem Wasserdampf das Gleichgewicht $2\,HF \rightleftarrows SiF_4$ nach links verschoben wird, also der Dampf HF-Überschuß hat, bzw. wenn das genaue Gleichgewicht eingehalten wird. Der letzte Fall ist praktisch jedoch kaum denkbar, da die Bildung einer genau 13,3%igen Kieselfluorwasserstoffsäure bei den viel zu labilen Versuchsbedingungen gar nicht zu erreichen ist. Die etwa später im Destillat auftretende freie Fluorwasserstoffsäure ist analytisch ohne Bedeutung; die quantitative Bestimmung des Fluors im Destillat setzt ja keineswegs das eindeutige Vorliegen von H_2SiF_6 voraus.

Diese Schlußfolgerungen beweisen, daß bei den richtig durchgeführten Destillationsverfahren tatsächlich keine quantitative Bildung von H_2SiF_6 in der Lösung erfolgt. In Wirklichkeit wird der Kieselsäurespender nur zum geringen Teil an der Reaktion beteiligt. In diesem Zusammenhang angestellte Versuche [mit der in Abb. 18 (S. 196) abgebildeten Apparatur] ergaben z. B., daß bei 100 *mg* destillierter Fluormenge bei gleichzeitiger Zugabe von genau 200 *mg* SiO_2 (als Quarz) die resultierende SiO_2-Menge mit 192 *mg* ermittelt wurde. Praktisch sind also nur 8 *mg* SiO_2 mit verflüchtigt worden gegenüber einer theoretisch erforderlichen Menge von etwa 50 *mg*. Der entsendete Dampf enthielt also einen wesentlichen Überschuß von HF.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß an Stelle von Überchlorsäure die von einigen Autoren empfohlene Schwefelsäure vollkommen versagt. Die Zersetzung der Fluoride durch die schwächere Schwefelsäure erfolgt offenbar erst nach Einengung auf stärkere Konzen-

trationen, die sowohl die Siedetemperatur erhöhen als auch zu wenig Wasserdampf zu entsenden vermögen. Hinzu kommt die Ausscheidung von Sulfaten, so daß ein Überschreiten einer 13,3%igen Säurekonzentration von H_2SiF_6 in der Lösung denkbar ist. Jedenfalls sind bei der Verwendung von Schwefelsäure, insbesondere bei der Zersetzung von Flußspat oder Kryolith stets bedeutende Anätzungen der Glaswandung festgestellt worden.

Um nun das Überchlorsäure-Destillationsverfahren zur quantitativen Verflüchtigung des Fluors in möglichst allen Grenzen auch als Makroverfahren einwandfrei anwenden zu können, ist das in der Folge beschriebene Dampfdestillationsverfahren entwickelt worden. Das ursprüngliche Verfahren ist dabei insofern modifiziert worden, als zur Einhaltung konstanter Temperaturen bei gleichzeitiger Gewährleistung eines ständigen Wasserdampfüberschusses während der Zersetzung der Fluoride ein starker Wasserdampfstrom durch die Lösung geführt wurde. Nähere Einzelheiten sind im folgenden beschrieben.

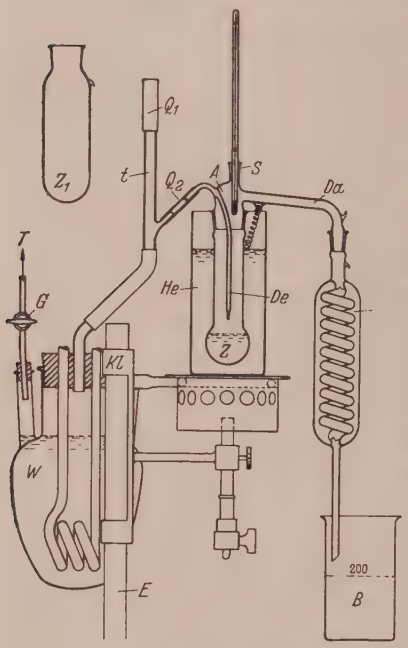


Abb. 18.
Anordnung der Apparatur für die Überchlorsäure-Dampfdestillation.

b) Beschreibung der Apparatur.

In Abb. 18 ist die Gesamtanordnung der Destillationsapparatur dargestellt. W ist der Wasserdampfentwickler, bestehend aus einem Sulfierkolben von 1,5 *l* Inhalt. Durch einen Gummistopfen hängt ein Tauchsieder möglichst bis auf dessen Boden. Dieser Tauchsieder gewährleistet ein völlig stoßfreies Sieden des Wassers und liefert einen gleichmäßig starken Wasserdampfstrom. Die verdampfte Wassermenge wird durch eine bei T anzuschließende Tubusflasche ergänzt; eine Schlauchverbindung nach T ist durch den Glashahn G unterbrochen. — Durch den Gummistopfen führt mit dem Tauchsieder gleichzeitig eine Bohrung für ein winklig gebogenes Glasrohr von 12 *mm* Durchmesser, das den entwickelten Dampf zu einem T-Stück aus Glas führt (t). Dieses T-Stück besteht aus einem senkrechten Rohr von 12 *mm* Durchmesser und einem im Winkel von

45° eingeschmolzenen Schenkel von nur 6 *mm* Durchmesser; das stärkere Rohr ist am oberen Ende mit einem Schlauchstück und einem Quetschhahn (Q_1) verschließbar. Der enge Schenkel kann gleichfalls durch ein Verbindungsschlauchstück und einen Quetschhahn (Q_2) verschlossen werden. Durch dies letztere Schlauchstück steht das T-Stück mit dem Kolbenaufsatz A in Verbindung, der aus einem Normalschliffkern mit kugeliger Erweiterung besteht, in der sich drei Einschmelzungen befinden: Das Dampfeinleitungsrohr De, der Schlifftubus S und das Dampfableitungsrohr Da. Das Dampfeinleitungsrohr ist am unteren Ende zu einer Düse von genau 2 *mm* ausgezogen. Durch den Schlifftubus S führt ein eingeschliffenes Thermometer (bis 150° Meßbereich), dessen Quecksilberkugel sich etwa 10 *mm* unterhalb des Dampfableitungsrohres Da befindet. Das Dampfableitungsrohr endlich ist durch einen Schliff mit dem Kühler K verbunden. Dieser Kühler hat bei einer Gesamtlänge von etwa 170 *mm* eine Kühlschlange mit 10—11 Windungen, um einen möglichst hohen Kühleffekt zu erreichen.

Der eigentliche Zersetzungskolben Z hat bei etwa 30 *mm* Durchmesser des Halses eine Gesamtlänge von 160 *mm*. Die Kugel des Kolbens hat bei etwa 45 *mm* Durchmesser einen Inhalt von etwa 40 *ccm*. Bei einer Füllung des Kolbens mit etwa 25 *ccm* Säure soll die Düsenspitze von De möglichst noch 10 *mm* über dem Flüssigkeitsspiegel sein, keinesfalls aber soll sie in die Lösung eintauchen. — An Stelle der Kolbenform Z kann für größere Substanzmengen oder stark schäumende Substanzen die geräumigere Form Z_1 gewählt werden.

An einem Eisenstativ mit quadratischem Querschnitt (E) befindet sich beweglich angeordnet ein Brennergestell. Der Haltering mit dem Drahtnetz und dem Gasbrenner ist an einem Schlitten stationär angeordnet, der auf der quadratischen Führungsstange E läuft und durch die Klemmschraube Kl in beliebiger Höhe festgehalten werden kann. Auf dem Asbestnetz des Ringes steht ein zylindrisches Glasgefäß (He), das als Heizbad für den Kolben Z dient und etwa bis zur angedeuteten Höhe mit Glycerin gefüllt ist. Wenn der Kolben (Z) bei höchster Stellung des Brennergestells in das Glycerinbad taucht, soll er sich bis zu $^3/_4$ seiner Länge im Glycerin befinden.

Unter den Kühlervorstoß endlich kommt zum Auffangen des Destillates ein 400 *ccm*-Becherglas (B), das zweckmäßig eine Inhaltsmarke von 100 und 200 *ccm* trägt.

Aus dieser Anordnung der Destillationsapparatur erhellt schon das Arbeitsprinzip: Der Wasserdampf strömt bei verschlossenem Quetschhahn Q_1 und offenem Hahn Q_2 in einem feinen 2 *mm*-Strahl auf die Versuchslösung im Kolben Z, die bei gleichzeitiger Erhitzung des Glycerinbades kräftig aufgerührt wird und schnell zum Sieden kommt. Die Reaktionstemperatur kann bei einmaliger Regulierung des Gasbrenners

unter dem Glycerinbad entsprechend konstant gehalten werden, womit eine völlig gleichmäßige Reaktionstemperatur gewährleistet ist.

Gegenüber der alten Ausführung des Destillationsverfahrens (nach Willard und Winter) hat diese Apparatur folgende Vorteile aufzuweisen:

1. Das Sieden der Lösung geht völlig stoßfrei vor sich.

2. Bei konstanter Temperatur des Glycerinbades läßt sich eine völlig gleichmäßige Arbeitsweise ohne jede Beaufsichtigung während der Destillation einhalten.

3. Die kräftige Durchwirbelung der Reaktionslösung durch den Dampfstrahl gewährleistet einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf bei völlig ausgeglichener Temperatur der ganzen Lösung.

4. Die gebildeten Reaktionsprodukte werden sofort mit dem Dampf abgeführt, was eine wesentliche Verkürzung der Destillationsdauer bedeutet; 100 *ccm* können in 5 Min. destilliert werden.

5. Es können beliebige Fluormengen (bis zu 300 *mg* und mehr) destilliert werden; eine Anätzung der Apparatur ist in keiner Weise zu befürchten.

6. Wie durch Versuche belegt wird, sind alle sonst als störend bekannten Agenzien (außer Kieselgel) ohne jeden Einfluß.

7. Die Versuchsbedingungen bei der Destillation höherer Fluorgehalte (über 15%).

Um die näheren Versuchsbedingungen für eine einwandfreie Arbeitsweise festzustellen, wurden Destillationen bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Destillatmengen und mit verschiedenen Säurekonzentrationen durchgeführt. Ebenso wurde die Wirkungsweise der von dem alten Verfahren her als störend bekannten Agenzien noch einmal überprüft. Als Probesubstanz zu diesen Versuchen wurde ausschließlich Flußspat mit bekanntem Fluorgehalt gewählt. In Tabelle VI (S. 200/201) sind die Ergebnisse dieser Versuche wiedergegeben. (Die wiedergegebenen Werte sind jeweils das Mittel von 3—5 Einzelwerten.)

Zur Erläuterung sei hierzu noch bemerkt, daß die Temperaturangaben für das Glycerinbad sich auf den Beginn des Versuches beziehen, also auf den Zeitpunkt, bevor der kalte Kolben in das Bad eingetaucht wird. Umgekehrt sind die Dampftemperaturen am Ende des Versuches gemessen; sie geben also die erreichte Höchsttemperatur wieder. (Siehe hierzu auch die Beschreibung der späteren Arbeitsweise.)

Die Versuche 1 bis 4 zeigen nun, daß zu geringe Bad- bzw. Zersetzungstemperaturen Minderbefunde ergeben können. Bei Versuch 1 erreicht der Dampf am Versuchsende nur eine Temperatur von 104° C; der Minderbefund ist zwar im Verhältnis sehr gering (48,10% gegenüber 48,30%), er beweist aber immerhin, daß die Zersetzungstemperatur nicht unter 120° (= Dampftemperatur) sinken darf. Im übrigen ist eine verhältnis-

mäßig große Toleranz in der Temperatur zwischen 120 und 150° statthaft, ohne daß man eine Beeinflussung der Werte befürchten muß. Die Temperaturverhältnisse waren am besten bei 180° Badtemperatur bei etwa 135° Dampftemperatur.

Bei diesen günstigsten Temperaturverhältnissen sind dann die folgenden Versuche 5 bis 10 durchgeführt worden, bei denen aber mit verschiedenen Säurekonzentrationen gearbeitet wurde. Die gefundenen Werte zeigen, daß zwischen 24%iger und 60%iger Überchlorsäure kein Unterschied zu bemerken ist. Lediglich bei der 12%igen Säure ergibt sich ein Minderbefund von 0,25% F. Diese Versuche deuten darauf hin, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung von der Säurekonzentration abhängig ist. Auch der Versuch 10 ergibt nämlich richtige Werte, wenn man die Destillation weiter fortsetzt, etwa bis zu einer Destillatmenge von 300 *ccm*. D. h., daß man die Säure während der Destillation erst auf eine bestimmte Konzentration einengen muß, ehe die quantitative Zersetzung des Flußspates erfolgen kann. Wählt man die Konzentration zu gering (Versuch 10), so ist die Zersetzung bei einer Destillatmenge von 200 *ccm* noch nicht beendet. Im allgemeinen sind jedoch die meisten Fluoride mit einer 30%igen Säure schnell zersetzbar; lediglich das später untersuchte Thoriumfluorid und Aluminiumfluorid mußten mit 60%iger Säure destilliert werden, wenn die Zersetzung quantitativ erfolgen sollte.

Im übrigen zeigen die Versuche noch, daß die Dampftemperatur direkt von der Siedetemperatur der Säure abhängig ist. Destilliert man mit einer 30%igen Säure, so steigt die Temperatur im Verlaufe des Versuchs von 100° allmählich bis auf 130—135°, also parallel mit der Siedetemperatur der sich auf etwa 50% einengenden Säure. Destilliert man mit einer 60%igen Säure, so steigt die Temperatur schon nach den ersten Minuten auf 130—135° und erreicht gegen Ende eine Temperatur von 145 bis 150° C (Versuch 5).

Die Versuche 11 bis 16 zeigen die Ermittlung der optimalen Destillatmenge. Aus den Werten ist zu ersehen, daß bereits bei 50 *ccm* Destillat rund 90% der gesamten Fluormenge überdestilliert sind. Ab 150 *ccm* Destillat werden die richtigen Werte gefunden. Um sicher zu gehen, ist später eine Destillatmenge von 200 *ccm* vorgeschrieben worden. Diese Destillatmenge bezieht sich aber nur auf die verwendete Säurekonzentration von 30%; man kann bei konzentrierterer Säure unter Umständen mit weniger Destillat auskommen. (Die Zersetzung der Fluoride ist bei stärkeren Konzentrationen entsprechend schneller beendet.)

Die Versuche 17 bis 34 sind mit verschiedenen Kieselsäurearten durchgeführt worden. Gleichzeitig ist auch die Menge der zugesetzten Kieselsäure variiert worden. Die Versuche ergaben folgendes Bild.

Kolloidale, wasserlösliche Kieselsäure (etwa 85% SiO_2) ergibt Minderbefunde in jedem Fall. Bereits 50 *mg* (also die äquivalente Menge für

Tabelle VI.

Versuch Nr.	Beschickung des Zersetzungskolbens				
	Probematerial (Art und Menge)	Überchlorsäure		Kieselsäure	
		Menge *ccm*	% $HClO_4$	Art	Menge *mg*
1	Flußspat, 0,2 *g*	25	30	Quarz	100
2	,, ,,	,,	,,	,,	,,
3	,, ,,	,,	,,	,,	,,
4	,, ,,	,,	,,	,,	,,
5	Flußspat, 0,2 *g*	,,	60	,,	,,
6	,, ,,	,,	48	,,	,,
7	,, ,,	,,	36	,,	,,
8	,, ,,	,,	30	,,	,,
9	,, ,,	,,	24	,,	,,
10	,, ,,	,,	12	,,	,,
11	Flußspat, 0,2 *g*	,,	30	,,	,,
12	,, ,,	,,	,,	,,	,,
13	,, ,,	,,	,,	,,	,,
14	,, ,,	,,	,,	,,	,,
15	,, ,,	,,	,,	,,	,,
16	,, ,,	,,	,,	,,	,,
17	Flußspat, 0,2 *g*	,,	,,	Kolloidale Kieselsäure, wasserlöslich (85% SiO_2)	50
18	,, ,,	,,	,,		300
19	,, ,,	,,	,,		500
20	,, ,,	,,	,,	Kieselgel, trocken	50
21	,, ,,	,,	,,		300
22	,, ,,	,,	,,		500
23	,, ,,	,,	,,	Feldspat	50
24	,, ,,	,,	,,		300
25	,, ,,	,,	,,		500
26	,, ,,	,,	,,	Kieselsäure, reinst, zur Analyse	50
27	,, ,,	,,	,,		300
28	,, ,,	,,	,,		500
29	,, ,,	,,	,,	Quarz	50
30	,, ,,	,,	,,	,,	100
31	,, ,,	,,	,,	,,	200
32	,, ,,	,,	,,	,,	300
33	,, ,,	,,	,,	,,	400
34	,, ,,	,,	,,	,,	500
35	Flußspat, 0,2 *g*	,,	,,	,,	100
36	,, ,,	,,	,,	,,	,,
37	,, ,,	,,	,,	,,	,,
38	,, ,,	,,	,,	,,	,,
39	Flußspat, 0,2 *g*	,,	,,	,,	,,
40	,, ,,	,,	,,	,,	,,
41	,, ,,	,,	,,	,,	,,
42	,, ,,	,,	,,	,,	,,

Tabelle VI.

Besondere Zusätze	Destillation			Resultat	
	Glycerinbad Temp. °C	Dampf-Temp. (Ende) °C	Destillat Menge *ccm*	% F gegeben	% F gefunden
	140	104	200	48,30	48,10
	160	121	„	„	48,30
	180	129	„	„	48,30
	200	140	„	„	48,30
	182	145	„	„	48,30
	184	135	„	„	48,30
	181	131	„	„	48,30
	180	130	„	„	48,30
	180	127	„	„	48,30
	180	112	„	„	48,05
	180	130	400	„	48,30
	180	131	300	„	48,30
	182	132	200	„	48,30
	182	130	150	„	48,30
	180	129	100	„	48,05
	183	132	50	„	44,00
	180	130	200	„	47,95
	180	129	„	„	47,30
	180	127	„	„	46,75
	180	131	„	„	47,95
	183	129	„	„	46,50
	180	130	„	„	45,25
	181	130	„	„	48,30
	180	130	„	„	48,30
	179	130	„	„	48,30
	180	129	„	„	48,30
	183	133	„	„	48,00
	180	130	„	„	46,50
	179	129	„	„	48,30
	179	131	„	„	48,30
	180	131	„	„	48,30
	180	132	„	„	48,30
	180	132	„	„	48,30
	181	133	„	„	48,30
50 *mg* Borax, gebrannt	181	127	„	„	48,30
100 „ „ „	180	130	„	„	48,30
150 „ „ „	180	131	„	„	48,30
200 „ „ „	183	132	„	„	48,30
50 *mg* Holzschliff	180	126	„	„	48,30
100 „ „	180	130	„	„	48,30
150 „ „	181	130	„	„	48,30
200 „ „	179	130	„	„	48,30

100 *mg* F) ergeben schon einen deutlichen Minderbefund von 0,35% F. Ebenso zeigten die mit Kieselgel durchgeführten Versuche 20 bis 22 in allen Fällen Minderbefunde. Die bei den Versuchen 23 bis 25 verwendete Kieselsäure ist ein übliches Analysenpräparat; es handelt sich um gefällte und geglühte Kieselsäure. Offenbar ist das Glühen dieser Kieselsäure nicht lange genug durchgeführt worden; diese enthält deshalb noch einen Teil der Kieselsäure in Gelform, denn es ergeben sich auch mit dieser Kieselsäureform offensichtliche Minderbefunde. Eine geringe Menge von nur etwa 50—100 *mg* ergibt zwar noch den richtigen Wert von 48,30% F, jedoch bereits 300 *mg* der gleichen Kieselsäure zeigen schon einen deutlichen Minderbefund, wenn auch nicht so erheblich wie bei kolloidaler oder Gel-Kieselsäure.

Die Versuche 26 bis 28 sind mit einem natürlichen Silicat, und zwar mit Feldspat, durchgeführt worden. Feldspat ist in Überchlorsäure praktisch unlöslich, jedenfalls ist die Bildung von Kieselgel kaum zu befürchten. Deshalb ist ein Einfluß auf die Werte auch nicht festzustellen. Der Einfluß solcher natürlicher Silicate, wie sie in der Praxis ja häufiger vorkommen, ist später — bei der Verflüchtigung geringer Fluormengen — noch weiter verfolgt worden.

Die Versuche 29 bis 34 zeigen erwartungsgemäß, daß natürlicher Quarz (als Quarzpulver oder auch in Form von gepulvertem Seesand) in allen Grenzen — von 50 bis 500 *mg* SiO_2 — keinen Einfluß auf die Werte hat.

Zur Nachprüfung der von Willard und Winter gemachten Feststellungen, daß Borsäure die Destillation beeinflussen kann (die Autoren fanden, daß die Werte stark streuen bei einer deutlichen Tendenz zu Minderbefunden), sind die Versuche 35 bis 38 mit einem Zusatz von 50—200 *mg* Borax durchgeführt worden. Die Dampfdestillation zeigte im Gegensatz zu dem alten Verfahren in keiner Weise einen Einfluß der Borsäure; alle durchgeführten Versuche ergaben einwandfrei den gegebenen Wert von 48,30% F.

Ebenso zeigt der Zusatz von organischen Stoffen in keiner Weise eine Zersetzung der Überchlorsäure. Die Versuche 39 bis 42 sind durch Zusatz von Holzcellulose in Form von 50—200 *mg* Holzschliff durchgeführt worden, zeigen aber eindeutig keinen Einfluß auf die Werte. Wenn hier wirklich eine Zersetzung der Überchlorsäure einträte, würde die damit verbundene Chlorentwicklung ganz empfindlich auf die spätere Alizarinausscheidung einwirken. Abgesehen davon, daß auch nicht der geringste Chlorgeruch festzustellen war, beweisen auch die in allen Fällen richtigen Werte, daß ein Einfluß organischer Stoffe bei der Dampfdestillation ohne jeden Einfluß ist.

Diese letzte Erscheinung beweist übrigens recht anschaulich den entschiedenen Vorteil der Dampfdestillation gegenüber dem alten Verfahren.

Bei dem alten Verfahren wurde zwar die Lösungstemperatur gemessen und durch Wasserzufuhr auf 135° konstant gehalten, bei der direkten Beheizung des Zersetzungskolbens durch die Gasflamme waren aber örtliche Überhitzungen unvermeidlich. Waren organische Substanzen zugegen, so zeigten sich (trotz der scheinbar konstanten Temperatur von 135°) oft explosionsartige Zersetzungen im Kolben, die nur durch örtliche Überhitzungen weit über 150° zu erklären waren. Auch wenn diese heftigen Zersetzungen nicht auftraten, war aber mindestens ein deutlicher Chlorgeruch wahrzunehmen. Die Dampfdestillation dagegen gewährleistet einen völlig gleichmäßigen Wärmeübergang; keinesfalls sind örtliche Überhitzungen denkbar, da der kräftige Dampfstrom die Lösung intensiv durchmischt.

Die günstigsten Versuchsbedingungen sind also folgende: Die Glycerinbadtemperatur beträgt zu Beginn des Versuches etwa 180° ($\pm$ 2° C). Die Konzentration der Säure beträgt zweckmäßig 30%, womit fast alle Fluoride einwandfrei zersetzbar sind. (Lediglich Thoriumfluorid und Aluminiumfluorid müssen bei stärkeren Konzentrationen zersetzt werden.) Von dem Destillat genügen in jedem Fall 200 *ccm*. Als Kieselsäurespender kommt am besten Quarz oder Seesand (in gepulverter Form) in Frage; die Menge beträgt zweckmäßig etwa das doppelte Fluoräquivalent, also etwa 100 *mg* SiO_2 für 100 *mg* Fluor. Größere Mengen Kieselsäure, wie z. B. die von den meisten Autoren empfohlene dreifache Menge der Substanzeinwage, sind unzweckmäßig und ganz überflüssig. Die Dampftemperatur am Ende des Versuchs ist in gewissem Sinne von der Säurekonzentration abhängig: sie beträgt bei 30%iger Säure 130—135°, kann aber bei Verwendung höherer Konzentrationen ohne Bedenken bis zu 150° gesteigert werden. Die Temperatur von 145—150° kann sowieso nicht überschritten werden, da sich die Säure bei der Dampfdestillation nicht weiter konzentrieren läßt. Es kann also allgemein gesagt werden, daß die Temperatur von 120° möglichst nicht unterschritten werden soll; jede höhere Temperatur ist statthaft.

8. Die Versuchsbedingungen bei der Destillation niedriger Fluorgehalte (etwa 0—15%).

Die bisherigen Versuche waren im wesentlichen auf die Bedingungen für die Destillation größerer Fluormengen abgestellt. Bei Substanzen mit geringem Fluorgehalt oder solchen, die Fluor nur als Begleiter oder Verunreinigung enthalten, liegen die Verhältnisse anders. Die Fluormenge ist im Verhältnis zu den weiteren Hauptbestandteilen sehr gering, so daß bei den sehr extremen Verhältnissen die Verflüchtigung des Fluors unter Umständen verhindert werden kann. So könnten z. B. bei hoch SiO_2-haltigen Schlacken, die sich mit Überchlorsäure zum Teil leicht zersetzen, sehr geringe Fluormengen überhaupt ganz zurückgehalten werden. Besonders

diese letzte Vermutung veranlaßte dann die Durchführung der in Tabelle VII (S. 205) wiedergegebenen Versuche. Es wurden synthetische Mischungen von 30 *mg* F (als CaF_2) mit verschiedenen Materialien so hergestellt, daß sich jeweils eine Einwage von insgesamt 1,0 *g* ergab (= 1,46% F).

Die Versuche 1 bis 7 sind mit einer Reihe der bekanntesten natürlichen Silicate durchgeführt worden. Ergänzend zu den bereits im Abschnitt 7 gemachten Ausführungen kann gesagt werden, daß natürliche Silicate die Werte in keiner Weise beeinflussen. Ebenso haben Borax und Cellulose keinen Einfluß (Versuche 8 und 9). Alle Versuche lieferten den gegebenen Wert von 1,46% F.

Die Versuche 1 bis 9 sind wie üblich mit 30%iger Säure bei einer Destillatmenge von 200 *ccm* durchgeführt worden. Da zu erwarten war, daß so geringe Fluormengen (1,46%) erheblich schneller zu destillieren sind, wurden die Versuche 10 bis 12 mit verschiedenen Destillatmengen durchgeführt. Es zeigt sich (bei Versuch 12), daß schon 50 *ccm* Destillat vollkommen genügen. (Die Destillationsdauer beträgt etwa 3 Min.). Diese Versuche wurden mit 60%iger Säure durchgeführt, da bei Substanzen mit geringem Fluorgehalt damit gerechnet werden muß, daß ein Teil der Säure durch lösliche Bestandteile der Substanz verbraucht wird, besonders bei den hier notwendigen größeren Einwagen. Im allgemeinen ist später eine Destillatmenge von 100 *ccm* (5—6 Min. Destillationsdauer) vorgeschrieben worden.

Um den Einfluß gelöster, in Gelform abgeschiedener Kieselsäure festzustellen, wurden die Versuche 13 bis 17 durchgeführt. Die Proben sind durch entsprechende Mischung von reinem Natriumsilicat (Na_2SiO_3) mit Feldspat als neutralem Bestandteil so hergestellt, daß sie zwischen 10 und 50% lösliche SiO_2 enthielten. Die aus der Tabelle VII (S. 205) ersichtlichen Werte ergeben mit steigendem SiO_2-Gehalt einen im gleichen Maße steigenden Minderbefund (gefunden: 0,95 bis 1,35% F). Stellt man diesen Effekt graphisch in einer Kurve dar, so ergibt sich das in Abb. 19 dargestellte Bild. Daraus ist zu ersehen, daß die Menge der als Kieselgel vorliegenden Kieselsäure in einem gradlinigen Verhältnis zur zurückgehaltenen Fluormenge steht. Nach den Werten der Versuche 13 bis 17 wird demnach je 100 *mg* SiO_2 1,0 *g* Fluor zurückgehalten. Allerdings beziehen sich diese Werte

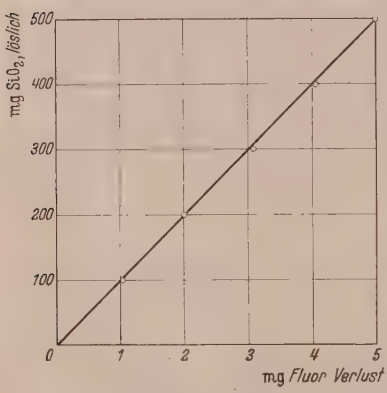


Abb. 19.
Abhängigkeit des Fluorverlustes von der sich in Überchlorsäure abscheidenden Kieselsäure in Gelform.

Tabelle VII.

Versuch Nr.	Beschickung des Zersetzungskolbens: Probematerial (Art und Menge)	Summe der Einwagen	Überchlorsäure: Menge *ccm*	Überchlorsäure: % $HClO_4$	Destillation: Glycerinbad Temp. °C	Destillation: Dampf-Temp. (Ende) °C	Destillatmenge *ccm*	Resultat % F: gegeben	Resultat % F: gefunden
1	30 *mg* CaF_2 + 970 *mg* Quarz	1,0 *g*	25	30	180	132	200	1,46	1,46
2	30 „ „ + 970 „ Feldspat	„	„	„	180	130	„	„	1,46
3	30 „ „ + 970 „ Asbest	„	„	„	182	129	„	„	1,47
4	30 „ „ + 970 „ Glimmer	„	„	„	179	131	„	„	1,45
5	30 „ „ + 970 „ Talkum	„	„	„	180	133	„	„	1,46
6	30 „ „ + 970 „ Calciumsilicat	„	„	„	181	133	„	„	1,46
7	30 „ „ + 970 „ Ferrosilicium (45% Si)	„	„	„	181	134	„	„	1,46
8	30 „ „ + 970 „ Borax + 470 *mg* Quarz	„	„	„	180	131	„	„	1,45
9	30 „ „ + 970 „ Cellulose + 470 *mg* Quarz	„	„	„	181	132	„	„	1,47
10	30 „ „ + 970 „ Quarz	„	„	60	180	143	150	„	1,46
11	30 „ „ + 970 „ „	„	„	„	183	144	100	„	1,45
12	30 „ „ + 970 „ „	„	„	„	180	142	50	„	1,46
13	30 „ „ + 970 „ Na_2SiO_3 (= 50% SiO_2)	„	„	„	180	144	100	„	0,95
14	30 „ „ + 800 „ „ + 370 *mg* Feldspat (= 40% SiO_2)	„	„	„	178	142	„	„	1,05
15	30 „ „ + 600 „ + 570 „ „ (= 30% „)	„	„	„	179	145	„	„	1,15
16	30 „ „ + 400 „ + 670 „ „ (= 20% „)	„	„	„	181	144	„	„	1,26
17	30 „ „ + 200 „ + 770 „ „ (= 10% „)	„	„	„	180	143	„	„	1,35
18	30 „ „ + 400 „ „ + 670 „ „ (= 20% „)	„	„	30	180	129	„	„	1,15
19	100 „ „ + 400 „ „ + 500 „ „ (= 20% „)	„	„	60	180	145	„	4,87	4,31
20	30 „ „ + 970 „ Schlacke (lösliche Kieselsäure = 20,8%)	„	„	„	180	145	„	1,46	1,26
21	30 „ „ + 970 „ $Al(OH)_3$ + 100 *mg* Quarz (= 34,5% Al)	„	„	„	180	143	„	„	0,76
22	30 „ „ + 600 „ „ + 100 „ „ (= 20,7% „)	„	„	„	178	144	„	„	0,90
23	30 „ „ + 400 „ „ + 100 „ „ (= 13,8% „)	„	„	„	178	144	„	„	1,15
24	30 „ „ + 200 „ „ + 100 „ „ (= 6,9% „)	„	„	„	181	142	„	„	1,41
25	30 „ „ + 100 „ „ + 100 „ „ (= 3,5% „)	„	„	„	180	145	„	„	1,46
26	30 „ „ + 970 „ „ + 100 „ „ (= 34,5% „)	„	„	„	180	144	300	„	1,46

nur auf die verwendete Säurekonzentration von 60% $HClO_4$. (Wahrscheinlich auch auf eine bestimmte Säuremenge.) So zeigt z. B. der Versuch 18 — der eine Wiederholung des Versuches 16 darstellt — bei Verwendung einer 30%igen Säure einen ganz anderen Wert (1,15% gegenüber 1,26%).

Weiterhin gilt die dargestellte Kurve auch nur für die in den Versuchen 13 bis 17 destillierte absolute Fluormenge von etwa 15 *mg*. Destilliert man größere Fluormengen, so ist auch die zurückgehaltene Fluormenge größer; sie ist entsprechend geringer bei geringeren Fluormengen. In welchem Maße die zurückgehaltene Fluormenge in bezug auf die in Abb. 19 (S. 204) dargestellten Werte größer oder kleiner ist, zeigen die folgenden Faktoren, die an Hand einer besonderen Versuchsreihe empirisch ermittelt worden sind (Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

Destillierte Fluormenge *mg*	Faktor (mit den in Abb. 19, S. 204, dargestellten Werten zu multiplizieren)
0 bis 5	0,2
5 bis 10	0,5
10 bis 15	1,0
15 bis 20	1,2
20 bis 25	1,5
25 bis 30	1,8
30 bis 35	2,1
35 bis 40	2,45
40 bis 45	2,8
45 bis 50	3,1

Diese Faktoren sind im Zusammenhang mit der später erwähnten Eichkurve für einen Meßbereich von 0—50 *mg* Fluor berechnet und zum Teil durch Interpolation gefunden worden. Sie sind nicht ganz exakt und bedürfen einer besonderen Bearbeitung. Trotzdem lassen sich unter gleichzeitiger Anwendung der Kurve in Abb. 19 schon durchaus brauchbare Werte erzielen, wie aus den Versuchen 19 und 20 zu ersehen ist. Bei Versuch 19 sind in Gegenwart von 200 *mg* SiO_2 (= 20%) absolut 48,7 *mg* Fluor destilliert worden. Gefunden wurden jedoch nur 43,1 *mg* F (= 4,31%). Wendet man nun die Kieselsäurekorrektur an, so ergibt sich zunächst nach Abb. 19 der Minderbefund für 200 *mg* SiO_2 zu 2,0 *mg*. Der Faktor für die gefundene Fluormenge von 43,1 *mg* beträgt nach Tabelle VIII 2,8. Es ergibt sich also:

43,1 + (2,0 . 2,8) = 43,1 + 5,6 = 48,7 *mg* F (= 4,87% bei 1 *g* Einwage), d. h. also genau der gegebene Wert. Im gleichen Sinne ergibt sich für Versuch 20, der mit einer löslichen Schweißschlacke mit 20,8% SiO_2 durchgeführt wurde:

12,6 + (2,0 . 1,0) = 12,6 + 2 = 14,6 *mg* F (= 1,46% bei 1 *g* Einwage).

(Für die Praxis reicht diese Korrektur der Fluorwerte in Gegenwart von löslichen Silicaten schon ganz gut aus. Immerhin sind die Daten noch nicht endgültig belegt. Es besteht die Absicht, diese Frage der „Kieselsäurekorrektur" in einer besonderen Arbeit näher zu prüfen.)

Endlich ist mit den Versuchen 21 bis 26 noch der Einfluß von gelösten Aluminiumverbindungen überprüft worden. Die Versuche sind mit wechselnden Mengen von getrocknetem Aluminiumhydroxyd destilliert worden. Sie ergeben bei einer Destillatmenge von 100 *ccm* einen zum Teil sehr empfindlichen Einfluß auf die Fluorwerte. Bei einem Gehalt an (löslichem) Aluminium von 34,5% werden bis zu 50% Fluor des Sollwertes weniger gefunden (Versuch 21); erst unterhalb von etwa 4% Al wird der richtige Wert gefunden. Daß es sich hier jedoch lediglich um eine Verzögerung der Fluorverflüchtigung handelt, beweist der Versuch 26, bei dem bis zu 300 *ccm* destilliert wurde. Obwohl es sich um den gleichen Versuch wie Nr. 21 handelt, wird trotzdem der richtige Wert gefunden.

In den weitaus meisten Fällen enthalten die praktisch in Frage kommenden Substanzen mit niedrigen Fluorgehalten wohl kaum soviel lösliche Al-Verbindungen, wie in den konstruierten obigen Versuchen. Immerhin muß bei vorkommenden Fällen berücksichtigt werden, daß genügend lange destilliert wird. Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei höheren Fluorgehalten wie z. B. beim Aluminiumfluorid. Wie jedoch später an praktischen Analysen festgestellt wurde, ist bei einer Destillatmenge von etwa 250—300 *ccm* auch hier das Fluor quantitativ überdestilliert.

9. Die Anwendung des Zirkon-Alizarinverfahrens bei der Überchlorsäure-Dampfdestillation.

a) Die Arbeitsweise.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien:

I. Überchlorsäure, z. Analyse, 60%ig und 30%ig.

II. Quarz, gepulvert.

III. Zirkon-Alizarin-Farblack: Es wird der gleiche Farblack verwendet, der bereits beim Borax-Salzsäure-Lösungsverfahren (siehe im I. Teil dieser Arbeit) beschrieben worden ist.

IV. Bor-Salzsäure: 250 *g* Borax (gebrannt, z. Analyse) werden im 10 Liter-Meßkolben in 7 *l* destilliertem Wasser und 2 *l* Salzsäure (220 *g* HCl/Liter) gelöst unter schwachem Erwärmen. Die kalte Lösung wird genau auf 10 *l* verdünnt.

Untersucht man nur Proben mit niedrigem Fluorgehalt (unter 15%), so löst man in dieser Lösung gleichzeitig 18 *g* Natriumfluorid (siehe später).

V. Kochsalzlösung (24%ig): 2,4 kg Natriumchlorid (DAB. VI) werden im 10 Liter-Meßkolben in 9 *l* destilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst. Die kalte Lösung wird auf 10 *l* verdünnt.

Die Einwage: Die Menge der Einwage in den Destillationskolben Z (Abb. 18, S. 196) richtet sich wie üblich nach dem Meßbereich der Eichkurve. Nimmt man einen Meßbereich von 7 bis 13 *mg* F je 50 *ccm* an, so beträgt die Einwage zweckmäßig so viel, daß der höchste zu erwartende Wert mit dem höchsten Kurvenpunkt zusammenfällt.

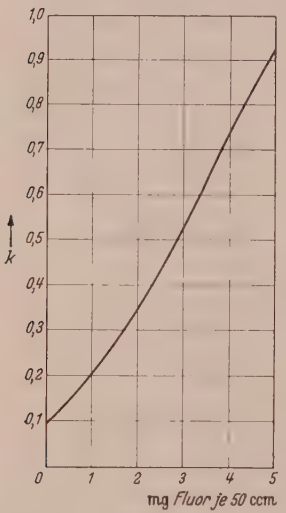


Abb. 20.
Calciumfluorid-Eichkurve für niedrige Fluorgehalte. Meßbereich bei 1 *g* Einwage = 0 bis 5% Fluor.

Beispiel: Höchster Kurvenpunkt = 13 *mg*. Dementsprechend beträgt die Einwage von CaF_2 (= 48,67% F) = 0,27 *g*.

Bei der in Abb. 20 wiedergegebenen Eichkurve für niedrige Fluorgehalte beträgt der Meßbereich 0—5 *mg* F. Die entsprechende Einwage berechnet sich sinngemäß wie oben.

Für geringe Einwagen (bis 0,5 *g*) benutzt man den in Abb. 18 (S. 196) dargestellten Kolben Z, für größere Einwagen oder für stark schäumende Substanzen den geräumigeren Kolben Z_1.

Vorbereitungen: Enthält die Substanz selbst keine Silicate in genügender Menge (mindestens 100 *mg* SiO_2 absolut), so fügt man zu der Einwage etwa 100 *mg* Quarzpulver.

In einen 500 *ccm*-Meßkolben gibt man mittels Pipette oder Bürette genau 100 *ccm* Bor-Salzsäure (gegebenenfalls NaF-haltig) und weiterhin 50 *ccm* Kochsalzlösung (24%ig).

Inzwischen erhitzt man das Glycerinbad der Destillationsapparatur (Abb. 18, S. 196) auf 180° und bringt gleichzeitig das Wasser im Dampfentwickler zum Sieden. Dabei ist der Quetschhahn Q_2 zunächst geschlossen, Q_1 dagegen bleibt geöffnet. Strömt bei Q_1 kräftig Dampf aus, so schaltet man den Tauchsieder zunächst aus und wartet erst ab, bis das Glycerinbad annähernd 180° hat. Während dieser Vorerhitzung befindet sich das Brennergestell noch unten an der tiefsten Stelle, die sich durch Herabgleiten des Aggregates an der Gleitschiene E erreichen läßt. Schließlich stellt man den Kühler K an und setzt unter den Vorstoß ein 400 *ccm* fassendes Becherglas, das je eine Markierung für 100 und 200 *ccm* trägt.

Die Destillation: Hat das Glycerinbad eine Temperatur von annähernd 180° erreicht, so schaltet man zunächst den Tauchsieder wieder ein, bis deutlich Dampf bei Q_1 ausströmt. Dann füllt man 25 *ccm* der Überchlorsäure in den vorbereiteten Zersetzungskolben Z (oder Z_1) und schließt ihn mittels Spirale an den Aufsatz A an. Jetzt schiebt man das gesamte Brennergestell mit dem Glycerinbad nach oben, bis der Zersetzungskolben zu etwa $^3/_4$ in das Glycerinbad taucht, und klemmt das Gestell mittels der Schraube Kl in dieser Stellung fest. Anschließend öffnet man sofort den Quetschhahn Q_2, schließt dagegen den Hahn Q_1, so daß der Dampfstrom jetzt in den Kolben umgeleitet wird. Die Lösung beginnt nach kurzer Zeit zu sieden und wird durch den Dampfstrom kräftig durchgewirbelt. Gleichzeitig beginnt die Destillation. So läßt man die Destillation ohne Aufsicht gehen, bis — je nach der zu destillierenden Fluormenge — 100 oder 200 *ccm* Destillat vorliegen.

Hierbei sei erwähnt, daß nach dem Eintauchen des kalten Kolbens in das 180° heiße Bad die Badtemperatur naturgemäß um etwa 10—15° sinkt. Während des Versuches steigt die Temperatur dann wieder, erreicht aber kaum wieder die Ausgangstemperatur von 180°. Es ist zweckmäßig, wenn man den Brenner so reguliert, daß nach beendetem Versuch die Temperatur etwa 170—175° C beträgt, so daß bis zu dem folgenden Versuch stets noch genügend Zeit zum Auswechseln des Kolbens bleibt. Mit einiger Übung erreicht man, daß das erneute Erhitzen auf 180° zeitlich mit den Vorbereitungen zum folgenden Versuch zusammenfällt, so daß man ohne Unterbrechung arbeiten kann.

Ist die gewünschte Menge destilliert worden (100 oder 200 *ccm*), so stellt man zunächst das Kühlwasser ab, ohne die Destillation zu unterbrechen. Nach etwa 2 Min. wird dabei das im Kühlmantel stehende Wasser heiß, bis aus dem Vorstoß des Kühlers deutlich Dampf ausströmt. Jetzt öffnet man sofort den Hahn Q_1, stellt gleichzeitig den Tauchsieder ab und läßt das Brennergestell wieder nach unten gleiten. Dieser kleine Kniff dient dazu, die an den Kühlrohrwandungen etwa noch haftenden Tröpfchen zu lösen und in die Vorlage zu spülen; der heiße Dampf löst sehr gut die letzten an der oberen Rundungshälfte der Kühlschlange haftenden Kondensattröpfchen. Diese Maßnahme hat sich als notwendig erwiesen, da sonst geringe Streuungen der Werte beobachtet werden konnten.

Der folgende Versuch wird, wie oben erwähnt, sofort weiter durchgeführt. Das Glycerinbad wird ständig weiter erhitzt, ohne den Brenner zu löschen. Während die Temperatur des Bades wieder auf 180° steigt, wechselt man den Kolben Z aus, ergänzt das verdampfte Wasser in W aus einer Tubusflasche, erhitzt erneut, bis Dampf bei Q_1 ausströmt, usw.

Die Reaktion: Das erhaltene Destillat wird zunächst mit Phenolphthalein und hierauf tropfenweise mit 13%iger Natronlauge versetzt,

bis die Lösung mit einem Tropfen deutlich rot bleibt. Dabei ist zu beachten, daß bei der Neutralisation der Kieselfluorwasserstoffsäure die Reaktion bei Zimmertemperatur sehr träge verläuft. (Die Rotfärbung verschwindet meist nach einigen Sekunden immer wieder.) Die neutralisierte Lösung spült man in den vorbereiteten Meßkolben über, der Bor-Salzsäure in den erforderlichen Mengen enthält. Die Lösung wird so zunächst bis nahe zum Sieden erhitzt und erst dann gekühlt und auf 500 *ccm* aufgefüllt. Dieses Erhitzen ist erforderlich, da die Bildung der Borfluoride offenbar auch etwas Zeit erfordert. Jedenfalls findet man unter Umständen etwas zu niedrige Werte, wenn auch der Fehler meist unbedeutend ist.

Von der auf 500 *ccm* verdünnten Lösung entnimmt man dann wie üblich aus der Bürette 50 *ccm* in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen und verfährt in gewohnter Weise und wie bereits im ersten Teil dieser Arbeit beim „Borax-Salzsäureverfahren" eingehend beschrieben worden ist.

Berechnung: Die Berechnung erfolgt ebenfalls wie üblich. Der abgelesene Fluorwert aus der Kurve (als *mg* F/50 *ccm* Lösung) wird durch die Einwage dividiert:

$$\frac{mg\ \text{F}/50\ ccm}{\text{Einwage in } g} = \%\ \text{F}.$$

Ist bei niedrigen Fluorgehalten lösliche Kieselsäure vorhanden gewesen, so muß noch die im vorigen Abschnitt erwähnte Kieselsäurekorrektur erfolgen. Voraussetzung hierfür ist selbstverständlich die Kenntnis des SiO_2-Gehaltes des Materials.

b) Die Ermittlung der Eichkurven.

Das zur Untersuchung anfallende Destillat enthält nach der Neutralisation nur Natriumfluorid [neben etwas freier Kieselsäure (H_2SiO_3)], jedoch ist es nicht angängig, die Eichkurve etwa mit reinem Natriumfluorid zu ermitteln. Wie eingangs erwähnt, enthält das Destillat ein (unbekanntes) Gemisch von H_2SiF_6 und vorwiegend HF bzw. auch noch etwas mitgerissene Überchlorsäure. Das neutralisierte Destillat verhält sich in bor-salzsaurer Lösung also etwas anders als reines Natriumfluorid. Der Unterschied ist zwar gering, aber doch eindeutig vorhanden. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Eichkurve gleichfalls mit destillierten Proben einer Eichsubstanz (CaF_2 oder NaF; siehe im I. Teil dieser Arbeit) zu ermitteln. Man destilliert also die den Kurvenpunkten entsprechenden Mengen der Eichsubstanz und verfährt im übrigen genau so wie oben beschrieben. Die ermittelten Extinktionskoeffizienten (= k) werden dann zur Fixierung der Eichkurve in das Kurvenfeld eingetragen. Da hier der gleiche Farblack wie beim Borax-Salzsäure-Verfahren zur Verwendung gelangt, ist eine solche „Destillationskurve" im Prinzip auch die gleiche wie z. B. in Abb. 16 (I. Teil, S. 184) wiedergegeben. (Von der Wiedergabe einer „Destillationskurve" an dieser Stelle kann also abgesehen werden.

Sie würde also auch einen Meßbereich von etwa 7—13 *mg* F je 50 *ccm* Lösung umfassen.)

Für niedrige Fluorgehalte ist die Ermittlung der Eichkurve etwas anders. Im Prinzip wird zwar ebenfalls die Eichsubstanz destilliert werden müssen, jedoch ist bei Verwendung des gleichen Farblacks praktisch eine Mindestfluormenge von 7 *mg* F/50 *ccm* erforderlich, eine Menge, die bereits für Fluorgehalte unter 5% viel zu hoch wäre. Um deshalb mit demselben Farblack eine Kurve zu erhalten, deren niedrigster Wert = 0 ist, verfährt man zweckmäßig so, daß man (in den 500 *ccm*-Meßkolben) zu der Borsalzsäure eine bestimmte Menge Fluor bereits vorlegt. Nach der Kurve von 7—13 *mg* F betrüge diese Fluormenge, in Natriumfluorid ausgedrückt, 0,155 *g* NaF. Praktisch wägt man also entweder diese Menge besonders ein, oder man löst (zweckmäßiger) die entsprechende NaF-Menge bereits in der Borsalzsäure.

Destilliert man nun Fluormengen von 0—55 *mg*, so erhält man eine entsprechende Kurve von 0—5,5 *mg* F/50 *ccm*, die im Grunde genommen der Kurve von 7—13 *mg* F/50 *ccm* entspricht, da ja eine entsprechende Menge Fluor bereits vorgelegt worden ist. Eine solche Kurve ist in Abb. 20 (S. 208) wiedergegeben. Der 0-Punkt dieser Kurve entspricht etwa dem Punkt 8 der eigentlichen Kurve: es sind 0,18 *g* NaF (Natriumfluorid, rein) vorgelegt worden. Der Meßbereich der Kurve beträgt also 0—5 *mg* F/50 *ccm*. Mit dieser Kurve lassen sich bei entsprechender Einwage mit hoher Genauigkeit Fluorgehalte von 0—15% bestimmen, wenn man bei der Fixierung der Kurve für je 1 *mg* F 5 *cm* und für je 0,1 k gleichfalls 5 *cm* des Millimeterpapiers wählt.

Bei der Einwage der Eichsubstanz für die entsprechenden Kurvenpunkte bestimmt man zweckmäßig den Nullpunkt der Kurve nicht dadurch, daß man nur die vorgelegte Menge NaF untersucht (ohne zu destillieren), sondern man wägt auf der Mikrowaage etwa 2 *mg* CaF_2 (= 0,97 *mg* F) ab und destilliert so eine Fluormenge, die dem Kurvenpunkt 0,1 *mg* F/50 *ccm* entspricht. Die Kurve beginnt also nicht bei 0, sondern bei 0,1 *mg* F. (Der Nullpunkt kann dann durch sinngemäße Verlängerung der Kurve bis 0 *mg* F erfolgen.) Als Eichsubstanz empfiehlt sich hier zweckmäßiger Bleifluorid, das wegen der größeren Einwagen (PbF enthält nur 15,5% F) den Wägefehler reduziert, besonders wenn keine Mikrowaage zur Verfügung steht.

10. Vergleichsanalysen.

Nach diesem Destillationsverfahren ist dann eine Reihe von Fluoriden sowie fluoridhaltiger Schlacken und technischer Schweißpulver mit niedrigen Fluorgehalten untersucht worden. Um die gefundenen Werte mit einem anderen der gebräuchlichen Verfahren zu vergleichen, wurde das in vieler Hinsicht elegante maßanalytische Bleichlorofluorid-Verfahren nach

G. Starck[1]) bzw. nach F. G. Hawley[2]) gewählt. Alle anderen Verfahren, wie z. B. die Fällung und Wägung als Calciumfluorid oder die Verflüchtigung des Fluors als Siliciumtetrafluorid, haben sich als ungeeignet erwiesen; sie geben durchweg zu niedrige Werte. Bei der Bestimmung der niedrigen Fluorgehalte nach dem Bleichlorofluorid-Verfahren war der Aufschluß mit Soda-Kieselsäure etwas umständlich, da sehr große Substanz- bzw. Schmelzgutmengen erforderlich waren. Trotzdem ließen sich im allgemeinen sehr gute Resultate erzielen. Gegenüber dem beschriebenen Destillationsverfahren liegen die Werte zwar etwas höher (durchschnittlich um etwa $+0{,}05\%$), jedoch liegen die Werte nach dem Hawleyschen Verfahren an sich etwas höher. Beim Auswaschen des Bleichlorofluorid-Niederschlages entsteht wahrscheinlich dadurch ein Plusfehler, daß der Niederschlag mit dem vorgeschriebenen „einmaligen" Waschen mit Wasser nicht restlos von dem PbFCl-haltigen Waschwasser zu befreien ist. Wegen der Löslichkeit von PbFCl in Wasser ist aber andererseits ein mehrmaliges Waschen mit Wasser wiederum nicht statthaft.

Das Verfahren nach Starck-Hawley konnte allerdings bei Flußspat nicht angewendet werden. Der Aufschluß mit Soda-Kieselsäure ist bei Calciumfluorid nie quantitativ, ein Umstand, auf den bereits F. Specht[3]) hingewiesen hat. Aus diesem Grund wurde hier das in der Technik häufig als Schiedsverfahren gebräuchliche Verfahren nach C. E. Gifford[4]) angewendet.

Die Kenntnis der beiden genannten Vergleichsverfahren muß hier als bekannt vorausgesetzt werden.

In Tabelle IX (S. 213/214) sind nun die Ergebnisse der Untersuchung von insgesamt 25 verschiedenen Proben zusammengestellt. Von jeder Probe wurden je 2 bis 3 Einzelbestimmungen durchgeführt, um auch die Genauigkeit der Werte untereinander vergleichen zu können. (Die Proben 1 bis 19 sind übrigens auch nach dem Borax-Salzsäureverfahren bereits untersucht worden. Siehe hierzu im I. Teil der Arbeit.) Daraus ist zu ersehen, daß die Werte für das Destillationsverfahren untereinander mit einer bemerkenswerten Genauigkeit von $\pm 0{,}01$—$0{,}02\%$ übereinstimmen, eine Toleranz, wie sie für so hohe Fluorwerte wohl bemerkenswert ist. In allen Fällen stimmen die Werte mit dem Vergleichsverfahren gut überein.

Bei den Proben 21 bis 25 ist bei der Berechnung der Werte aus der Eichkurve die im Abschnitt 8 erwähnte „Kieselsäurekorrektur" berücksichtigt worden. Die SiO_2-Werte sind in der entsprechenden Spalte angeführt.

Im allgemeinen liefert das Destillationsverfahren also sehr zuverlässige Werte. Man ist im hohen Maße unabhängig von der Art des unter-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **70**, 173 (1911); vgl. diese Ztschrft. **51**, 61 (1912). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 403 (1927). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **231**, 181 (1937); vgl. diese Ztschrft. **119**, 8 (1940). — [4]) Ind. Eng. Chem. **15**, 526 (1923); vgl. diese Ztschrft. **64**, 405 (1924).

Tabelle IX.

Nr.	Probematerial	Einwage in *g*	Quarzzusatz *mg*	Gefunden % Fluor: Vergleichsverfahren nach Starck-Hawley	Gefunden % Fluor: $HClO_4$-Destillation-Zirkon-Alizarin-verfahren	Sonstige Zusammensetzung der Probe	Bemerkungen
1	Natriumfluorid, rein	0,26	100	44,82 44,86 44,84	44,78 44,78 44,80	—	
2	Kaliumfluorid, rein	0,37	„	32,26 32,22 32,26	32,18 32,18 32,18	„ —	
3	Lithiumfluorid, rein	0,16	„	71,40 71,38 71,36	71,30 71,32 71,32	—	
4	Flußspat, natürlich	0,25	„	48,25* 48,22 48,24	48,32 48,30 48,32	—	
5	Flußspat I	0,25	„	48,35* 48,37 48,34	48,42 48,42 48,42	0,40% SiO_2	
6	Flußspat 480	0,25	„	43,20* 43,26 43,28	43,56 43,54 43,56	2,72% SiO_2 7,00% $BaSO_4$ 0,40% $CaCO_3$	Mit Überchlorsäure (30%ig) destilliert. Destillatmenge = 200 *ccm*.
7	Flußspat 484	0,25	„	43,12* 43,20 43,18	43,25 43,25 43,26	3,28% SiO_2 0,45% $BaSO_4$ 0,38% $CaCO_3$	
8	Flußspat V	0,35	—	33,05* 33,00 33,00	33,06 33,06 33,08	29,84% SiO_2	
9	Kryolith, natürlich	0,22	100	53,78 53,78 53,85	53,81 53,81 53,81	—	
10	Kryolith 85	0,22	„	55,55 55,58 55,55	55,50 55,50 55,46	—	
11	Chiolith 388	0,30	„	37,60 37,56 37,56	37,47 37,47 37,47	—	
12	Aluminiumfluorid, techn.	0,20	„	58,71 58,73 58,71	58,63 58,63 58,63	—	Mit Überchlorsäure (60%ig) destilliert. Destillatmenge = 250 *ccm*.

* Das Verfahren nach Stark-Hawley war hier nicht anzuwenden. Die Werte sind nach dem Verfahren von Gifford ermittelt worden (siehe im Text).

Tabelle IX (Fortsetzung).

Nr.	Probematerial	Einwage in *g*	Quarzzusatz *mg*	Gefunden % Fluor: Vergleichsverfahren nach Starck-Hawley	Gefunden % Fluor: $HClO_4$-Destillation-Zirkon-Alizarinverfahren	Sonstige Zusammensetzung der Probe	Bemerkungen
13	Kaliumsilicofluorid, rein	0,25	100	50,79 50,76 50,78	50,70 50,72 50,70	—	
14	Kaliumborfluorid, rein	0,20	„	59,65 59,68 59,65	59,60 59,60 59,62	—	
15	Titankaliumfluorid, rein	0,25	„	48,45 48,52 48,52	48,48 48,48 48,48	—	
16	Bleifluorid (PbF_2)	0,80	„	15,60 15,58 15,58	15,49 15,52 15,49	—	Mit Überchlorsäure (30%ig) destilliert. Destillatmenge = 200 *ccm*.
17	Manganfluorid, rein	0,30	„	40,20 40,18 40,18	40,09 40,11 40,09	—	
18	EisenIII-fluorid, techn.	0,35	„	34,61 34,61 34,63	34,58 34,58 34,58	—	
19	Berylliumfluorid, reinst	0,20	„	55,85 55,85 55,83	55,78 55,78 55,80	—	
20	Thoriumfluorid, reinst	0,50	„	24,80 24,76 24,76	24,63 24,65 24,66	—	Mit Überchlorsäure (60%ig) destilliert. Destillatmenge = 300 *ccm*.
21	Schlacke 20	0,30	—	14,00	14,04 14,04	23,24% SiO_2	
22	Schlacke 22	0,40	—	11,65	11,72 11,70	23,62% SiO_2	
23	Schweißpulver 23	1,00	—	2,75	2,79 2,77	Gemisch von Titanerzen, Gesteinssilicaten, Dolomit, Ferrolegierungen und Flußspat, mit etwa 10% trock. Natronwasserglas	Mit Überchlorsäure (60%ig) destilliert. Destillatmenge = 100 *ccm*.
24	Schweißpulver 24	0,50	—	5,19	5,21 5,23		
25	Schweißpulver 3	0,25	—	13,96	13,98 13,98		

suchten Materials. Voraussetzung ist lediglich, daß die Fluoride mit Überchlorsäure zersetzbar sind. Mit 30%iger Säure lassen sich fast alle Fluoride mit höheren Fluorgehalten zersetzen; in jedem Fall jedoch sind die Fluoride mit 60%iger Säure zersetzbar. Die Destillatmenge ist abhängig von der Fluormenge oder auch von der Art des Materials bzw. Fluorids. Größere Fluormengen (etwa bis 200 *mg* F) lassen sich in den meisten Fällen mit 200 *ccm* Destillat quantitativ destillieren, wenn man eine 30%ige Überschlorsäure zur Zersetzung wählt; bei Verwendung von 60%iger Säure genügen auch 100—150 *ccm*. Lediglich Thorium- und Aluminiumfluoride erfordern selbst bei Verwendung von 60%iger Säure eine Destillatmenge von mindestens 250 *ccm*. Geringe Fluormengen (etwa unter 50 *mg*) lassen sich bei höchstens 100 *ccm* Destillat quantitativ verflüchtigen.

Zeitlich bietet das Verfahren ganz erhebliche Vorteile. Einschließlich der Zirkon-Alizarin-Reaktion lassen sich bei entsprechender Übung mit der Destillationsapparatur bequem 15 bis 20 Fluorbestimmungen am Tage durchführen. Die Destillation selbst dauert für 100 *ccm* Destillatmenge nur etwa 5—6 Min., so daß die Einzelbestimmung im ganzen etwa 1 Stde. beansprucht.

Sowohl wegen der hohen Genauigkeit der erzielten Werte als auch wegen der zeitökonomischen Vorteile empfiehlt sich die Überchlorsäure-Dampfdestillation in Verbindung mit dem Zirkon-Alizarin-Verfahren sehr gut als Schiedsverfahren. Da die praktische Ausführung des Verfahrens im wesentlichen eine apparatetechnische Frage ist, sei zum Schluß noch erwähnt, daß die Absicht besteht, die in Abb. 18 (S. 196) wiedergegebene Apparatur für den praktischen Gebrauch noch besonders handlich durchzukonstruieren. Ein geeignetes Modell soll dann einer einschlägigen Firma zur Herstellung überwiesen werden, so daß sie komplett zu beziehen ist.

11. Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Fluor mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes beschrieben. Das nähere Studium der Fluor-Farblackreaktion ergab, daß das freiwerdende Alizarin in einer bestimmten Beziehung zur Fluorkonzentration steht. Der kolloidal gelöste Farblack koaguliert während der Reaktion bei sinkender Zirkonkonzentration, besonders in Gegenwart von Natriumchlorid. Der ausgeflockte überschüssige Farblack wird durch Filtration über mit Kieselgur präparierte Glasfilter von dem ausgeschiedenen Alizarin isoliert und das Alizarin im Filtrat photometrisch gemessen.

Zur quantitativen Bestimmung des Fluors werden die konkreten Versuchsbedingungen ausgearbeitet. Die Alizarinausscheidung ist in erster Linie von der Salzsäurekonzentration abhängig; störende Sulfat-Ionen werden durch Bariumchloridzusatz ausgeschaltet; die verschiedene Hydrolyse der gelösten Kationen oder Anionen wird durch Ermittlung empirischer

Faktoren oder durch weiteren Säurezusatz berücksichtigt. Da der Reaktionsverlauf ferner von der Art und Dauer der Erhitzung abhängig ist, wird eine kombinierte Koch- und Wasserbaderhitzung als zweckmäßig erkannt.

Zum Lösen der Fluorverbindungen werden zwei Aufschlußverfahren, besonders für unlösliche Fluoride, ausgearbeitet:

1. Das Borax-Salzsäure-Lösungsverfahren, bei dem die Fluoride in lösliche Bor-Fluorkomplexe übergeführt werden, und
2. das Überchlorsäure-Dampfdestillationsverfahren, bei dem das Fluor als Kieselfluorwasserstoff bzw. Fluorwasserstoff abdestilliert wird.

Das erste Verfahren ist zweckmäßig nur für hochprozentige Fluorverbindungen etwa oberhalb 15% F.

Das Destillationsverfahren ist für alle in Überchlorsäure löslichen Fluorverbindungen in allen Grenzen anwendbar. Der störende Einfluß von Kieselsäure in Gelform kann zwar nicht ausgeschaltet werden, jedoch ergab sich, daß die lösliche Kieselsäure in einer direkten Beziehung zur zurückgehaltenen Fluormenge steht; es wird eine vorläufige „Kieselsäure-Korrektur" empfohlen, die aber noch exakter geprüft werden muß.

Nach beiden Verfahren lassen sich sehr genaue und zuverlässige Resultate erzielen. Besonders für höhere Fluorgehalte läßt sich eine bemerkenswerte Fehlertoleranz von $\pm 0{,}02\%$ erreichen. Das Destillationsverfahren ist in Verbindung mit dem Zirkon-Alizarinverfahren als Schiedsverfahren zu empfehlen.

An Hand von praktischen Analysen wird die Zweckmäßigkeit des Verfahrens erläutert; die Einzelbestimmung nach beiden Verfahren dauert etwa 1 Stde.

Die Neßler-Reaktion und ihre Anwendung zur Bestimmung des Stickstoffs in technischen Eisenlegierungen.

Von

Dr. A. Gotta und Dr. H. Seehof.

Mitteilung aus der Abteilung für Metallkunde in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

[Eingegangen am 27. April 1942.]

Der Stickstoff ist als unerwünschter Begleiter in Stählen und anderen technischen Eisenlegierungen oder als erwünschtes und absichtlich zulegiertes oder auf andere Weise eingeführtes Element für die Gebrauchseigenschaften dieser Werkstoffe von großer Bedeutung. Um den vielfältigen Einfluß des Stickstoffs anzudeuten, sei nur auf die Oberflächen-

nitrierung, die Cyanbadhärtung und die Begriffe „stickstoffreier Stahl" und „Stickstoff als Legierungselement" hingewiesen.

Die in Frage kommenden Stickstoffgehalte sind niedrig. Sie liegen für Stahl meistens bei einigen tausendstel bis einigen hundertstel Prozent und überschreiten nur selten einen Gehalt von 0,1%. Die genaue analytische Ermittlung dieser kleinen Stickstoffmengen ist nicht einfach. Wenn man von der „Heißextraktion" und dem Aufschluß mit Natriumsuperoxyd absieht — Verfahren, die beide nur noch selten angewendet werden —, so wird heute fast durchweg so gearbeitet, daß durch Lösen der Probe in Säure oder durch einen sauren Aufschluß der in Form von Nitriden vorliegende Stickstoff in Ammoniakstickstoff übergeführt, dann das Ammoniak aus den gebildeten Ammoniumsalzen durch Zugabe von Lauge freigemacht, durch gewöhnliche oder durch Wasserdampf-Destillation überdestilliert und anschließend titriert oder colorimetriert wird. Obwohl diese Bestimmung durch einige, in den letzten Jahren ausgeführte Arbeiten bezüglich ihrer Zuverlässigkeit, Empfindlichkeit und der Schnelligkeit der Ausführung sorgfältig studiert worden ist[1]), haben die angegebenen Verfahren doch mehr oder weniger den Nachteil, daß sie nur bei sorgfältigster Ausführung in der Hand erfahrener Kräfte zuverlässige Werte ergeben, und daß selbst dann die erzielbare Genauigkeit mit einer Fehlergrenze von günstigstenfalls $\pm 0{,}001\%$ noch verhältnismäßig gering ist.

Das neu entwickelte Verfahren, welches das Überdestillieren des Ammoniaks umgeht, ist kurz folgendes:

Die durch Lösen in Schwefelsäure oder durch einen Bisulfat-Aufschluß erhaltene Lösung wird alkalisch gemacht und zur Entfernung der ausgefallenen Hydroxyde über ein Papierfilter filtriert. Ein aliquoter Teil des klaren Filtrates wird mit Neßler-Reagens versetzt und colorimetriert. Die Umgehung der Destillation bringt eine wesentliche Vereinfachung in der Handhabung der Bestimmung. Daß bei dieser Arbeitsweise auf die acidimetrische Titration des Ammoniaks verzichtet werden muß, erwies sich keineswegs als Nachteil, nachdem es gelungen war, die Bedingungen für eine genaue colorimetrische Bestimmung nach Neßler festzulegen.

Die Farbintensität der Lösungen wurde mit dem lichtelektrischen Colorimeter von B. Lange[2]) gemessen, und zwar wurde nach der „Ausschlagsmethode" gearbeitet. Das Gerät war unter Zwischenschaltung eines Spannungsgleichhalters der Firma Siemens an die Lichtleitung

[1]) Bezüglich des Schrifttums wird auf Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 59, Eisen, Teil F I, S. 137–151 (1941) hingewiesen. Siehe außerdem H. Kempf und K. Abresch, Arch. f. Eisenhüttenwes. **13**, 419 (1939/40) und **14**, 255 (1940/41). — [2]) Siehe B. Lange, Colorimetrische Analyse, Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin (1941).

angeschlossen. Als Filter wurde ein hellblaues Filter (BG 7) benutzt. Als Vergleichslösung diente destilliertes Wasser.

Die Vorversuche mit Ammoniumsalzlösungen ergaben, daß die Neßler-Reaktion nur innerhalb enger Grenzen reproduzierbare Werte ergibt, worauf im Schrifttum nicht genügend hingewiesen ist.

Für das Neßler-Reagens selbst sind zahlreiche Vorschriften gegeben worden, die sich grundsätzlich nur wenig unterscheiden. Die Brauchbarkeit dieser Reagenzien ist jedoch sehr verschieden, teilweise sind sie für quantitative Bestimmungen überhaupt nicht zu verwenden. Als brauchbar können nur solche Ansätze gelten, die schnell ansprechen, bei deren Verwendung sich also die Farbintensität nach Ablauf von einigen Minuten nicht mehr wesentlich ändert und die keine Trübungen ergeben. Die Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Reagenses, der Art des Ansatzes und der Eignung des Reagenses für quantitative Bestimmungen konnte nicht vollständig geklärt werden. Es scheint jedoch, daß mit der Abwesenheit größerer Mengen von Chlor-Ionen und mit dem Vorhandensein eines gewissen Überschusses von Alkalijodid die Haupterfordernisse für ein brauchbares Reagens erfüllt sind.

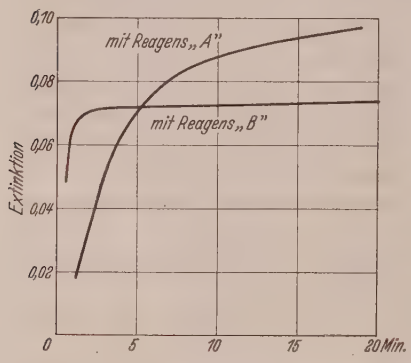


Abb. 21.

Das Gesagte ist in Abb. 21 veranschaulicht, welche die zeitliche Zunahme der Farbintensität zeigt, die sich nach Zusatz von Neßler-Reagens „A" bzw. Neßler-Reagens „B" zu einer Ammoniak enthaltenden natronalkalischen Lösung ergab. Die Lösungen waren an Lauge 0,1 normal und enthielten 0,03 *mg* Stickstoff auf 100 *ccm*. Reagens „A" wurde auf folgende Weise bereitet: 5 *g* Kaliumjodid wurden in 5 *ccm* siedendem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde so lange heiß gesättigte Quecksilberchloridlösung gegeben, bis sich der entstehende Niederschlag nicht mehr löste. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 15 *g* Kaliumhydroxyd in 30 *ccm* Wasser versetzt und auf 100 *ccm* verdünnt. Nach Zugabe von 0,5 *ccm* heiß gesättigter Quecksilberchloridlösung wurde einige Zeit stehen gelassen, dann die Lösung von dem gebildeten Niederschlag durch Zentrifugieren getrennt. Die Vorschrift für das Reagens „B", das bei allen weiteren Versuchen verwendet wurde und auch der endgültigen Arbeitsweise zugrunde liegt, ist der Arbeit von R. A. Cleghorn und L. Jendrassik[1]) entnommen.

[1]) Biochem. Ztschrft. **274**, 189 (1934).

Es wird wie folgt angesetzt: Eine Lösung von 100 *g* rotem Quecksilberjodid und 80 *g* Kaliumjodid in 100 *ccm* Wasser wird mit einer Lösung von 200 *g* Natriumhydroxyd in 900 *ccm* Wasser versetzt. Die so erhaltene Lösung, die für etwa 1000 Stickstoffbestimmungen ausreicht, wird 4 Wochen stehen gelassen. Erst von diesem Zeitpunkt an werden zum Gebrauch nach Umschütteln jeweils 100 *ccm* entnommen, diese durch Zentrifugieren geklärt und in eine Tropfflasche gegeben. Wenn Vorratsflasche und Tropfflasche sauber gehalten werden und der Zutritt der Laboratoriumsluft, etwa durch Aufbewahren im verschlossenen Schrank unter übergestülpter Glasglocke, vermieden wird, bleibt der Wirkungswert dieses Reagenses auch über Monate fast unverändert.

Der Kurvenzug A in Abb. 21 (S. 218) ist kennzeichnend für die Neßler-Reaktionen, die unter Bildung einer zunächst schwachen, dann aber stärker werdenden Trübung verlaufen. Bei schnellem Arbeiten werden die Trübungen leicht übersehen. Es ist deshalb von Bedeutung, zu wissen, daß eine genaue quantitative Auswertung der Färbung nur dann möglich ist, wenn die Lösungen auch bei stundenlangem Stehen vollkommen klar bleiben, wovon man sich am besten durch das Ausbleiben des Tyndall-Effektes im Colorimeter überzeugen kann.

Die Trübungen treten nicht nur bei Verwendung von ungeeignetem Neßler-Reagens auf, sondern können auch durch einen zu hohen Lauge- oder Salzgehalt der Lösung bedingt sein. Es wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Reagens „B" Trübungen dann auftreten, wenn die Lösungen an Natronlauge bzw. Kalilauge oder an Natrium- bzw. Kaliumsulfat oder an Lauge und Sulfat zusammen stärker als ungefähr 0.25 normal sind. Chloride rufen schon in viel kleinerer Konzentration Trübungen hervor. Genaue Angaben über die Trübungsschwelle lassen sich kaum machen, da noch andere, nicht näher untersuchte Einflüsse eine Rolle spielen. Bei höheren Stickstoffgehalten tritt z. B. die Trübung leichter auf als bei niedrigen. Damit hängt es wahrscheinlich zusammen, daß die Farbintensität bei günstigsten Arbeitsbedingungen für Gehalte bis zu etwa 0.05 *mg* Stickstoff auf 100 *ccm* fast innerhalb der Ablesefehler, oberhalb einer Konzentration von 0.1 *mg* Stickstoff auf 100 *ccm* jedoch nur noch schlecht reproduzierbar ist. Auch die Art der Zugabe des Reagenses ist nicht ohne Einfluß, was schon aus der bekannten Tatsache hervorgeht, daß die Neßler-Reaktion nicht durch Zugabe der stickstoffhaltigen Lösung zu dem gegebenenfalls verdünnten Reagens ausgeführt werden kann.

Die Faktoren, die das Auftreten der Trübungen begünstigen, sind auch auf die Empfindlichkeit der Reaktion nicht ohne Einfluß, und zwar scheint es so, als ob sie durchweg die Empfindlichkeit erhöhten. In

Tabelle I ist beispielsweise der Einfluß der Natronlauge-Konzentration gezeigt. Bei einem Stickstoffgehalt von 0,062 *mg* auf 100 *ccm* in 0,25- bzw. 0,10 n-Lauge ist die Extinktion die gleiche, in 0,025 n-Lauge schon erniedrigt. Bei einem Stickstoffgehalt von 0,012% in 0,025 n-Lauge

Tabelle I.

Lösung		Extinktion (abgelesen 3 Min. nach Zugabe von 15 Tropfen Reagens „A“)
Konzentration an Ammoniak-Stickstoff *mg*/100 *ccm*	Konzentration an Natronlauge (Normalität)	
0,062	0,25	0,107
0,062	0,10	0,107
0,062	0,025	0,092
0,012	0,25	0,027
0,012	0,025	0,003
0,000	0,10	0,003

spricht die Reaktion praktisch nicht mehr an, und die Farbintensität liegt kaum über der Eigenfarbe der stickstoffreien, mit Reagens versetzten Lösung. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird auch durch die Temperatur beeinflußt, und zwar wird sie mit steigender Temperatur größer.

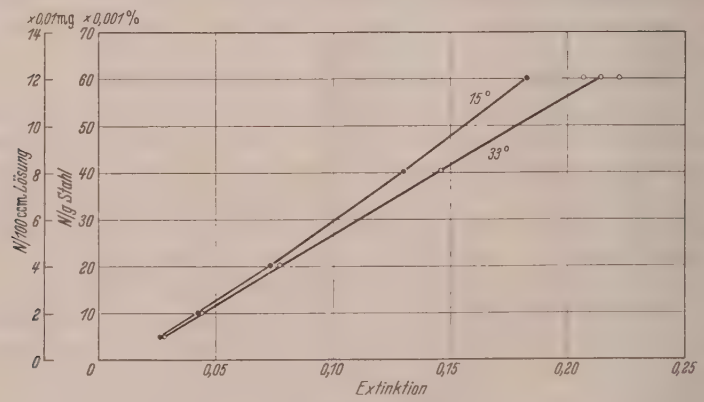


Abb. 22.

Der Temperatureinfluß tritt insbesondere bei höheren Stickstoffgehalten in Erscheinung. Weiterhin wird unterhalb von 30° eine erhebliche Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz beobachtet. Die geforderte lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration ist dann nicht mehr gegeben, wie aus den in Abb. 22 gezeigten, bei 15 bzw. 33° C aufgestellten Eichkurven zu ersehen ist.

Als Ergebnis aller Vorversuche wurden als günstigste Arbeitsbedingungen folgende festgelegt:

1. Die Lösung ist etwa 0,1 normal an Natronlauge.

2. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumsulfat liegt die Normalität an Lauge und Sulfat zusammen unter 0,25.

3. Andere Salze sind nicht zugegen. Chlor-Ionen höchstens bis zu 1,0 *mg* auf 100 *ccm*.

4. Die Lösungen sind vollkommen klar und insbesondere vollkommen frei von Metallhydroxydspuren, weil diese die Extinktion erhöhen, auch wenn ihre Lichtabsorption an sich unmeßbar klein ist.

5. Als Reagens wird das angegebene Reagens „B" (S. 218) verwendet, von dem 15 Tropfen zugegeben werden. Die Durchmischung muß sofort anschließend erfolgen. Die Extinktion wird nach 3 Min. abgelesen.

6. Bei der Ablesung der Extinktion liegt die Temperatur der Lösung zwischen 30 und 35° und weicht von der Temperatur, bei der die Eichkurve aufgestellt worden ist, um höchstens 3° ab.

7. Die Konzentration an Ammoniakstickstoff liegt in den Grenzen von 0,01—0,10 *mg* auf 100 *ccm*.

Durch diese genau einzuhaltenden Bedingungen ist der Weg zur Ermittelung des Stickstoffgehaltes in Stahl vorgeschrieben. Es ergibt sich nahezu zwangsläufig nachstehende Arbeitsvorschrift:

1 *g* feine Stahlspäne, bei hohen Gehalten weniger, wird im 500 *ccm*-Meßkolben nach Zugabe von 10 *ccm* Wasser und 1,5 *ccm* forensischer Schwefelsäure (D 1,84) in der Wärme, am besten durch Einstellen des Kolbens in ein Becherglas mit siedendem Wasser, gelöst. Die Auflösung ist in ungefähr 15—30 Min. beendet. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird nun durch Zugabe von 6 Tropfen 30%igem Wasserstoffsuperoxyd „zur Analyse"[1]) oxydiert und dann mit ungefähr 60 *ccm* 0,85%iger Natronlauge verdünnt. Sofern keine säureunlöslichen Nitride vorliegen, ist die so erhaltene Lösung vollkommen klar. Zur Entfernung des gasförmigen oder des gelösten Phosphorwasserstoffs, der auf Neßler-Reagens ganz ähnlich wie Ammoniak, wenn auch schwächer anspricht, wird nun ungefähr 1 Min. kräftig gekocht. Wenn sich aus der Lösung, die selbstverständlich noch sauer sein muß, beim Kochen durch Hydrolyse Hydroxyde in geringer Menge ausscheiden, so schadet das nichts. Nach dem Abkühlen wird mit der angegebenen Lauge (0,85%ig) bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt, etwa $^1/_3$ des Kolbeninhaltes weggegossen, zum Absitzen der Hydroxyde einige Minuten stehen gelassen und filtriert. Das Eisenhydroxyd fällt infolge der unvollständigen Oxydation als fast schwarzes Eisen III-Eisen II-hydroxyd, das sich besser absetzt

[1]) Es gibt im Handel Wasserstoffsuperoxyd, das mit Ammoniumsalzen stabilisiert ist.

und sich besser filtrieren läßt als EisenII- oder EisenIII-hydroxyd. Das Ausgießen eines Teiles der Lösung ist erforderlich, weil die Lösung sonst nicht auf das Filter gebracht werden kann, ohne daß der Niederschlag wieder aufgewirbelt wird. Das Filter wird durch Aufbringen von wenig Hydroxydniederschlag verstopft und der erste Anteil des Filtrates verworfen. Weißband- und Schwarzbandfilter sind geeignet. Um eine Trübung oder Färbung des Filtrates durch die Filtersubstanz, u. U. auch eine geringe Ammoniakaufnahme zu vermeiden, wird das Filter durch 10maliges Waschen mit heißer verdünnter Natronlauge und 3maliges Nachwaschen mit kaltem Wasser vorbehandelt. 100 *ccm* des Filtrates werden, etwa in einem Neßler-Zylinder, aufgefangen, mit 15 Tropfen Reagens „B" versetzt und sofort in die Küvette des Colorimeters gegossen. Nach Ablauf von 3 Min. wird der Extinktionswert und aus der Eichkurve der zugehörige Stickstoffgehalt abgelesen. Die Einhaltung einer Temperatur von 30—35°, die z. B. durch Einstellen des Neßler-Zylinders in warmes Wasser erzielt wird, macht bei einiger Übung keine Schwierigkeiten.

Zur Aufstellung der Eichkurve (s. dazu Abb. 22, S. 220) werden zu einem Liter Wasser 3,0 *ccm* Schwefelsäure und 8,5 *g* Natriumhydroxyd gegeben, wobei sich die gleiche Lauge- und Sulfatkonzentration ergibt, die bei der eigentlichen Bestimmung vorliegt; dann fügt man noch ungefähr 200 *ccm* Wasser zu und kocht wieder auf ein Liter ein. Zu je 100 *ccm* dieser nunmehr stickstoffreien Lösung werden aus einer in Hundertstel geteilten Bürette von 0,1 bis 1,0 *ccm* steigende Mengen einer Ammoniumchloridlösung gegeben, die durch Lösen von 0.3822 *g* Ammoniumchlorid „zur Analyse" in 1000 *ccm* destilliertem Wasser hergestellt wird. Vor dem Zusatz des Neßler-Reagenses wird die Lösung gut durchgemischt. Auch hier erfolgt die Ablesung der Extinktion nach 3 Min. und bei 30—35°.

Von den aus der Eichkurve abgelesenen Stickstoffgehalten muß selbstverständlich jeweils der Blindwert in Abzug gebracht werden, der in einfachster Weise ermittelt wird durch Eintragen von 10 *ccm* des verwendeten Wassers, 1,5 *ccm* der Schwefelsäure und 6 Tropfen des Wasserstoffsuperoxyds in einen 500 *ccm*-Meßkolben, Auffüllen bis zur Marke mit der 0,85%igen Lauge und Ablesen der Extinktion nach Zugabe von Neßler-Reagens zu 100 *ccm* der so erhaltenen Lösung. Der Blindwert liegt, wenn zum Ansetzen der Lösung gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet wird, in der Größenordnung der zu ermittelnden Stickstoffgehalte. Eine Verringerung der Blindwerte, die nur durch umständliches Auskochen der erforderlichen Laugemengen erzielt werden könnte, ist nicht angebracht, weil die zuverlässige Bestimmung sehr kleiner Ammoniakgehalte ($< 0{,}01$ *mg*/100 *ccm*) nicht möglich ist.

Bestehen Zweifel an der Zuverlässigkeit der Eichkurve, etwa deshalb, weil sich das Reagens verändert hat, weil die Photoelemente des Colorimeters möglicherweise ungleichmäßig gealtert sind oder die elektrische

Glühbirne infolge längeren Gebrauchs geschwärzt ist[1]), so entnimmt man nochmals 100 *ccm* der Blindlösung, gibt dazu aus der zur Aufstellung der Eichkurve verwendeten vorrätigen NH_4Cl-Lösung soviel Ammoniak-Stickstoff hinzu, wie man für die Probe (nach Abzug des Blindwertes) ermittelt hat, und colorimetriert. Weicht nun die Extinktion (E_2) von dem für die Lösung der Probe ermittelten Wert (E_1) ab, so ist selbstverständlich der ermittelte Stickstoffgehalt (N_f) fehlerhaft. Der richtige Wert (N_r) ergibt sich dann durch Multiplikation des fehlerhaften Wertes (N_f) mit dem Extinktionswert $E_1—E_o$) für die zu untersuchende Probe[2]) und Division durch die Extinktion für den fehlerhaften Wert ($E_2—E_o$).

$$N_r = N_f \cdot \frac{E_1 - E_o}{E_2 - E_o}.$$

Abb. 23.

Legierte Stähle, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen unlöslichen Rückstand hinterlassen, werden in einem birnenförmigen, mit Normalschliff versehenen Glaskölbchen von ungefähr 75 *ccm* Inhalt (s. Abb. 23) unter den gleichen Bedingungen wie unlegierte Stähle behandelt. Wenn die Wasserstoffentwickelung beendet ist, wird nach Oxydation mit 6 Tropfen 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und Verdünnen mit ungefähr 60 *ccm* der 0,85%igen Natronlauge in einer elektrisch angetriebenen Zentrifuge zentrifugiert. Bei 3000 Umdrehungen in der Minute und einem wirksamen Zentrifugendurchmesser von 25 *cm* setzen sich die unlöslichen Nitride in 10 bis 15 Min. ab. Die überstehende Lösung wird nun mittels eines kleinen Hebers aus Capillarrohr, dessen kürzeres Ende eine kleine trompetenförmige Aufweitung hat und fast bis auf den Boden des Kölbchens eingesetzt wird, bis auf einen geringfügigen Rest in einen 500 *ccm*-Meßkolben übergeführt und weiterbehandelt wie die Lösung eines unlegierten Stahls.

Die in dem Kölbchen verbliebenen unlöslichen Nitride werden nach Zugabe von 1,3 *ccm* forensischer Schwefelsäure (D 1,84) und 0,60 bis 0,65 *g* Kaliumsulfat „zur Analyse" und nach Verschließen des Kölbchens mit dem in Abb. 23 gezeigten Aufsatz durch kräftiges Erhitzen auf dem Drahtnetz oder einer Asbestplatte aufgeschlossen. Der Aufsatz wird mit ungefähr 3 *ccm* Wasser beschickt. Der Aufschluß ist in etwa 10 Min. beendet. Da zurückfallende Tropfen von kondensiertem Wasser leicht ein Zerspringen des Kölbchens herbeiführen, wird vor der Zugabe der Schwefelsäure und

[1]) Eine Änderung der Lichtstärke der Birne ist an sich nur von geringem Einfluß; die Schwärzung wirkt sich deshalb so störend aus, weil sie nicht gleichmäßig erfolgt. — [2]) E_o ist die Extinktion für den Blindwert.

des Kaliumsulfats der bei den ungelösten Nitriden verbliebene Rest der Lösung durch Erhitzen bis fast zur Trockne (im Trockenschrank oder mit freier Flamme) entfernt. Vollständiges Eindampfen hat den Nachteil, daß dadurch der Aufschluß erschwert wird. Das an den Aufsatz unten angeschmolzene Glasstäbchen hat ebenfalls die Aufgabe, ein Zerspringen des Kölbchens zu verhindern. Trotzdem ist es ratsam, die Kölbchen aus hochwertigem und wenig spannungsempfindlichem Glas herstellen zu lassen[1]). Nach beendetem Aufschluß und Abkühlen wird der Aufsatz mit ungefähr 50 *ccm* Wasser durchgespült und die erstarrte Schmelze damit in Lösung gebracht, die Lösung in einen Meßkolben übergeführt und mit der 0,85%igen Natronlauge auf 500 *ccm* aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung, welche die gewünschte Sulfat- und Laugekonzentration hat, wird nunmehr colorimetriert.

Wenn eine getrennte Ermittelung des löslichen und des unlöslichen Stickstoffs nicht verlangt wird, ist es selbstverständlich einfacher, die beiden Lösungen in einem 1000 *ccm*-Meßkolben zu vereinigen und gemeinsam zu colorimetrieren.

In Tabelle II (S. 225) sind die nach der beschriebenen Arbeitsweise für einige unlegierte und legierte Stähle aus jeweils 4 Proben gefundenen Stickstoffgehalte zusammengestellt. Die Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittelwert sind kaum größer als die infolge der Ablesefehler zu erwartenden Abweichungen und überschreiten in keinem Fall 0,0002%. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist also sehr gut. Die absolute Genauigkeit der Werte, die kaum geringer ist und im wesentlichen von der Sorgfalt abhängt, mit der die Bedingungen bei der Aufstellung der Eichkurve und bei dem eigentlichen Versuch gleichgehalten werden, ist bedeutend größer als die mit den bisher angewendeten Verfahren erzielbare Genauigkeit. Es wurde deshalb darauf verzichtet, die Vergleichswerte, die in üblicher Weise durch Überdestillieren des Ammoniaks und Titrieren mit Umschlagsindikator bestimmt wurden, in die Zahlentafel aufzunehmen.

Da schon eine Ammoniakmenge von $^1/_{1000}$ *mg* eine wesentliche Verfälschung der Werte verursachen kann, muß die Laboratoriumsluft selbstverständlich praktisch ammoniakfrei sein. Das gleichzeitige Arbeiten mit Ammoniak muß deshalb unbedingt unterbleiben. Da Tabakrauch bedeutende Ammoniakmengen enthält, ist es außerdem ratsam, während der Stickstoffbestimmung nicht zu rauchen. Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß Schwefelwasserstoff bzw. Natriumsulfid mit Neßler-Reagens infolge Bildung von Quecksilbersulfid eine gelbrote Färbung gibt und daß die Laboratoriumsluft deshalb auch frei von Schwefelwasserstoff sein muß.

---

[1]) Wie spätere Versuche ergeben haben, bleiben die genannten Schwierigkeiten aus, wenn Kölbchen aus Quarzglas Verwendung finden.

Bei doppelter Ausführung läßt sich die Bestimmung des Stickstoffgehaltes eines unlegierten Stahles einschließlich der Blindwertbestimmung

Tabelle II.

Stahl	Stickstoffgehalt in %		
	löslicher Stickstoff	unlöslicher Stickstoff	Gesamt-Stickstoff (Mittelwert)
Armco	0,0032		
	0,0032	—	0,0033
	0,0034		
	0,0033		
St C 16.61 . . .	0,0030		
	0,0028	—	0,0030
	0,0031		
	0,0031		
St C 45.61 . . .	0,0037		
	0,0037	—	0,0037
	0,0037		
	0,0037		
Thomasstahl A .	0,0180		
	0,0183	—	0,0181
	0,0183		
	0,0180		
Thomasstahl B .	0,0230		
	0,0230	—	0,0231
	0,0233		
	0,0232		
VCMo 240 . . .	0,0137	0,0023	
	0,0135	0,0025	0,0159
	0,0133	0,0025	
	0,0133	0,0025	
Cr-Ti-Stahl . .	0,0016	0,0090	
	0,0015	0,0090	0,0105
	0,0015	0,0090	
	0,0015	0,0090	

in 1 Stde. zu Ende führen, wobei der weitaus größte Teil dieser Zeit auf das Einwägen, das Lösen und Filtrieren entfällt. Das Verfahren eignet sich deshalb besonders für Serienbestimmungen, wobei der Zeitbedarf für die einzelne Bestimmung natürlich erheblich unter dem angegebenen Wert liegt.

Die zur Durchführung der Bestimmung erforderlichen Geräte sind in jedem größeren Laboratorium vorhanden. Wo eine Zentrifuge nicht zur Verfügung steht, erfolgt die Abtrennung der säureunlöslichen Nitride durch Filtrieren über ein Asbestfilterröhrchen[1]), wobei das Filterröhrchen und die Asbestfüllung so klein wie möglich gehalten werden. Wo auch ein Colorimeter nicht zur Verfügung steht, kann der Stickstoffgehalt auch ohne besonderes Gerät in bekannter Weise durch subjektiven Vergleich mit guter Genauigkeit ermittelt werden. Die Neßler-Reaktion selbst ist allerdings zur Herstellung von Vergleichslösungen ungeeignet. Als brauchbar erwies sich eine von R. Danet[2]) vorgeschlagene verdünnte Lösung von Kaliumchromat und Kobaltnitrat. Wenn diese Lösung im Liter 1,10 *g* K_2CrO_4 und 30,0 *g* $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$ enthält, so entspricht — in der Verdünnung auf 100 *ccm* — 1 *ccm* dieser Dauerstandardlösung 0,01 *mg* Ammoniakstickstoff, sofern die Neßler-Reaktion unter den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Bedingungen ausgeführt wird. Genaue Proportionalität zwischen der Stickstoffmenge und der Menge der Standardlösung besteht nur innerhalb eines sehr engen, um den Neutralpunkt liegenden p_H-Bereiches, der am besten durch die Ausbildung eines ganz geringfügigen, durch Hydrolyse bedingten bleibenden Niederschlages gekennzeichnet ist und durch Zugabe von etwas Natronlauge bzw. Salpetersäure eingestellt werden kann. Trotzdem ist es zweckmäßig, etwaige Abweichungen von der Proportionalität für jede neu angesetzte Standardlösung durch eine Eichkurve festzulegen. Der Stickstoff läßt sich auf diese Weise mit einer für die meisten Zwecke ausreichenden Genauigkeit von ungefähr $\pm 5\%$ ermitteln.

Zusammenfassung:

Durch Vorversuche wurden zunächst die Bedingungen geklärt, die eingehalten werden müssen, wenn die Neßler-Reaktion zu einer genauen, quantitativen colorimetrischen Ammoniakbestimmung herangezogen werden soll. Auf Grund dieser Vorversuche wurde eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Stickstoffs in Eisenlegierungen entwickelt. Das Verfahren erfaßt, unter Umgehung der bisher ausschließlich angewendeten Ammoniakdestillation, den Stickstoffgehalt in der Stahllösung nach Ausfällen der Schwermetalle mit Lauge durch Auswertung der durch Neßler-Reagens hervorgerufenen Farbtönung.

---

[1]) H. Kempf und K. Abresch, a. a. O., S. 423. — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. (8) **16**, 68 (1932); vgl. diese Ztschrft. **99**, 427 (1934).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Apparate. Einen automatischen Regulator für konstantes Ausfließen schwacher Gasströme hat L. Silverman[1]) angegeben. Der Apparat besteht aus einem Xförmigen geneigten Quecksilbermanometer, das mit einem Capillarströmungsmesser über Kreuz verbunden ist, und einem durch ein elektrisches Relais gesteuerten Kleinstellventil. — Näheres nebst übersichtlicher Zeichnung und Schaltungsschema der ganzen Apparatur ist im Original einzusehen.

Ein Druckregulator für Vakuumdestillation wird von M. S. Newman[2]) beschrieben; er kann rasch aus im Laboratorium vorhandenen Apparaten und Materialien zusammengesetzt werden (Abb. 24). Das Gas, dessen Druck kontrolliert werden soll, muß den Druck einer Flüssigkeitssäule überwinden, ehe es ausgepumpt werden kann. Man braucht dazu nur eine Gaswaschflasche, die mit einer Flüssigkeit gefüllt wird, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur unbedeutend ist. Wenn die in A angeschlossene Pumpe zuerst in Gang gesetzt wird, so bewegt sich der Hauptteil des Gases, das in B angeschlossen ist, in dem System durch den offenen Hahn C. Hat der Druck fast die gewünschte Höhe erreicht, so wird Hahn C geschlossen, so daß das Gas gezwungen wird, durch den oberen Teil h der Flüssigkeit gepumpt zu werden. Die Spitze des Gaseinleitungsrohres ist verengt, so daß, wenn das System ins Gleichgewicht gekommen ist, die fortwährenden Undichtigkeiten in demselben (einschließlich der Destillationscapillare) einen langsamen stetigen Strom von Blasen erzeugen anstatt der in größeren Pausen auftretenden größeren Blasen, die entstehen würden, wenn keine Verengung des Rohrendes angebracht worden wäre. Der innere Durchmesser der Verengung soll etwa 1—1,5 *mm* betragen. — Ehe man nach Beendigung der Destillation Luft einläßt, hat man Hahn C wieder zu öffnen, um heftiges Spritzen der Flüssigkeit in der Flasche zu vermeiden. Der Apparat hat sich bei längerer Arbeit bewährt. Man braucht nur $^1/_4$ Stde. Zeit, um das ganze System ins Gleichgewicht zu bringen; der Druck konnte während Destillationen von 10 Stdn. Dauer konstant gehalten werden. Ein Druckbereich von 1,5 bis zu 16 *mm* läßt sich bequem durch die gewöhnliche Waschflasche beherrschen; für einen größeren Druckbereich könnte man eine größere Waschflasche oder eine Reihe kleinerer anwenden.

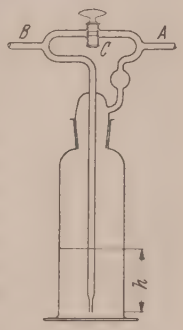


Abb. 24.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 292 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 274 (1940).

Als Sperrflüssigkeit hat der Verfasser Äthylphthalat benutzt, man kann zweifellos aber auch andere Flüssigkeiten anwenden. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler.

Eisen und Stahl. Zur Abtrennung des Chroms aus Erzen und Stählen zieht W. Dietz[1]) die Flüchtigkeit des Chromylchlorids im Salzsäurestrom heran. Zur Oxydation des Chroms zu Chromat-Ion dient 70%ige, wäßrige Überchlorsäure, wobei mit dieser Oxydation die Bildung des Chromylchlorids vereinigt wird. Durch die siedende, das Chrom gelöst enthaltende Überchlorsäure wird dann ein Strom von trockenem, mit Luft verdünntem Chlorwasserstoff geleitet. Die Überchlorsäure dient dabei gleichzeitig auch zur Aufschließung der Substanz.

M. Misson[2]) führt in etwa 10 Min. eine auf colorimetrischer Grundlage beruhende Schnellbestimmung des Chroms in legierten Stählen aus. Hierzu löst der Verfasser 0,5 *g* des Stahls in 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und 10 *ccm* Wasser, versetzt mit 5 *ccm* einer Silbernitratlösung, die im Liter 17 *g* Salz enthält, und oxydiert die mit heißem Wasser auf 130 *ccm* verdünnte Lösung durch Zugabe von 10 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung; diese enthält 150 *g* $(NH_4)_2S_2O_8$/Liter. Die oxydierte Lösung wird auf 220 *ccm* verdünnt. Die bei Gegenwart von Mangan auftretende Permanganatfärbung wird durch genaue Titration mit Arsenitlösung beseitigt und das überschüssige Silber in der Lösung mit 12 *ccm* einer NaCl-Lösung, die 3,5 *g* NaCl/Liter enthält, ausgefällt. Die filtrierte Lösung wird mit Lösungen von bekanntem Gehalt verglichen. In Gegenwart von Nickel müssen die Vergleichslösungen ebenfalls eine entsprechende Menge Nickel enthalten. Für hochgekohlte Stähle ist die Methode nicht geeignet.

Ein abgekürztes Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chrom und Silicium in Ferrochrom führt P. I. Dolinski[3]) an. 0,2 *g* der Legierung werden in einem Becherglas in heißer, verdünnter Schwefelsäure (1:2) unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden 30 *ccm* verdünnte Salpetersäure (1:2) und 3—5 *g* Kaliumperchlorat gegeben. Nach Abspülen der Glaswand erhitzt man zur vollständigen Oxydation und zur Entfernung des Chlors auf dem Sandbad, bis eben Schwefelsäuredämpfe entweichen. Um eine Reduktion des Chromat-Ions zu verhüten, entfernt man dann sogleich das Becherglas vom Sandbad. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser auf etwa 200 *ccm* verdünnt, zur Auflösung der Sulfate kurze Zeit gekocht und, nach dem Abkühlen unter fließendem Wasser, titriert. Die Kieselsäure wird aus der gleichen Lösung abfiltriert und gravimetrisch bestimmt.

[1]) Angew. Chem. **50**, 910 (1937). — [2]) Congr. Chim. ind. Paris **17**, I, 111 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 898 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 225 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2411 (1938).

Bei der Bestimmung von in einer Probe Ferrochrom befindlichem Vanadin lieferte, wie I. Wada und R. Ishii[1]) mitteilen, die Ferrosulfat-Persulfatmethode zu hohe Werte. Die Verfasser wandelten das ChromIII-salz in lösliches Chromat um und extrahierten dann mit Äther.

Einen interessanten Vorschlag zum Lösen molybdänhaltiger Stähle zwecks Bestimmung oder Gewinnung des Molybdäns macht R. Lautié[2]). Die molybdänhaltige Legierung wird hierbei, auf einem Platindrahtnetz haftend, als Anode der elektrolytischen Oxydation unterworfen, wobei eine Alkali- oder Erdalkalichloridlösung als Elektrolyt dient. Am empfehlenswertesten ist Natrium- oder Calciumchlorid, wobei ersteres in einer Konzentration von 150—250 *g* im Liter verwendet wird. Als Kathodenmaterial kann irgendein hierbei nicht angegriffenes Metall, z. B. Nickel, genommen werden. Bei der Auswahl des Elektrolyten war der Umstand maßgebend, daß Nitrate wegen der kathodischen Reduktion und der Bildung von Nitrosen an der Anode ungeeignet sind; auch Sulfate eignen sich schlecht. Freie Basen oder Säuren dürfen ebenfalls nicht zugegen sein; sollte, wie dies gelegentlich vorkommt, die Reaktion des Bades alkalisch werden, so muß man es durch Zusatz von Salzsäure neutralisieren. Wenn die Stromdichte unterhalb 1 Amp. je Quadratzentimeter bleibt, ist an der Anode keine Entwicklung von Sauerstoff oder Chlor zu befürchten; mit anderen Worten, alles Chlor wird unter diesen Umständen für den Lösungsprozeß verbraucht und man hat eine sehr gute Stromausbeute. Die Metalle des Anodenmaterials gehen unter den angegebenen Verhältnissen in der Mehrzahl als Chloride in Lösung, jedenfalls bilden sie Verbindungen der niedrigsten Wertigkeitsstufe. Man erhält also z. B. KupferI-chlorid, EisenII-chlorid. Beim Molybdän erhielt der Verfasser ein Gemisch von Oxychloriden und Chloriden des drei- und vierwertigen Ions, was z. T. auf Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückgeführt wird. An der Kathode wird elementarer Wasserstoff frei; das Alkalikation bildet Hydroxyd, diffundiert an die Anode und setzt sich mit den gebildeten Metallchloriden zu Alkalichlorid und meist unlöslichen Metallhydroxyden um. Das Elektrolytsalz wird also vollständig regeneriert und es kommt selten vor, daß sich überschüssiges Alkalihydroxyd bildet. Oft ist aber das gebildete Metallhydroxyd kolloidal und füllt das ganze Gefäß aus, wobei es beim Erreichen der Kathode durch den Wasserstoff zu Metall reduziert werden kann. Doch kann dieses leicht von der Kathode entfernt werden, da es sich sehr feinkörnig abscheidet. Zudem ist es leicht oxydierbar und wird bei der später erfolgenden Abröstung leicht wieder oxydiert. Man kann die geschilderte Erscheinung aber auch durch eine geeignete Wahl der Kathodenform, des Elektrolyten und vor allem durch Verwendung eines Diaphragmas ganz verhüten. Zu bemerken ist noch, daß Rühren die Elektrolyse natürlich sehr günstig beeinflußt. Zur Weiterverarbeitung der Hydroxyde dampft der Verfasser das Bad zusammen mit diesen ein.

[1]) Bull. Inst. physic. chem. Res. **17**, 23 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3430 (1938). — [2]) Bull. Soc. chim. de France [5] **5**, 1550 (1938).

fügt eine hinreichende Menge Natrium- oder Kaliumcarbonat zu und erhitzt unter starkem Umrühren bei möglichst niedriger Temperatur. Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin werden hierdurch als lösliche Alkalisalze zu ihrer höchsten Wertigkeitsstufe oxydiert. Das Gemenge wird mit heißem Wasser aufgenommen und gekocht; hierauf wird filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand enthält das Eisen, Kupfer, Nickel usw; das Filtrat wird mit reichlich Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzt und filtriert. Das Filtrat hiervon enthält alles Molybdän als Molybdat, zusammen mit Chromat, Wolframat und Vanadat, die nach den bekannten Methoden getrennt und bestimmt werden. Die Filterrückstände löst der Verfasser in Schwefelsäure und bestimmt in der Lösung die Metalle Nickel, Zink usw.

Es sei noch die Angabe bemerkt, daß in dem Falle, wo das Anodenmaterial nur zwei Legierungsbestandteile enthält, etwa Kupfer und Zink bei reinem Messing, aus dem Stromverbrauch und dem Gewichtsverlust der Anode die Zusammensetzung des Materials mit einiger Sicherheit berechnet werden kann.

Zur Schnellbestimmung von Molybdän in Stahl reduziert S. N. Schkotowa[1]) die entsprechend vorbereitete schwefelsaure Lösung des Materials mit ZinnII-chlorid und vergleicht die auf Zusatz von Kaliumrhodanid entstehende Färbung colorimetrisch mit einer solchen aus molybdänfreiem Stahl, zu der Ammoniummolybdatlösung bis zur Erreichung gleicher Farbenintensität zugesetzt wird. Bei einem Molybdängehalt von 0,1—0,5% werden 0,25 *g*, bei einem Gehalt zwischen 0,5 und 1% wird 0,1 *g* Stahl in 20 *ccm* einer im Verhältnis 1:4 verdünnten Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit 3—4 *ccm* 4%iger $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Ausfallendes Mangandioxyd wird durch 0,5%ige EisenII-ammoniumsulfatlösung in Lösung gebracht. Nach dem Verdünnen mit 15 *ccm* heißem Wasser wird zunächst etwa vorhandenes Kupfer durch Hineinlegen eines Eisendrahtes von 0,2—0,3 *g* abgeschieden. Bei höherem Kupfergehalt als 0,5% gibt man noch 10—12 *ccm* Wasser zu und kocht mindestens 10 Min. Dann wird filtriert, mit einer im Verhältnis 1:7 verdünnten Schwefelsäure ausgewaschen und das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat in das Colorimetergefäß (Meßzylinder) gegeben. Zu der in einem zweiten Zylinder befindlichen Vergleichslösung aus molybdänfreiem Stahl gibt man 2—10 *ccm* Molybdänlösung und eine dem Chromgehalt des Stahles entsprechende Menge Chromalaunlösung. Beide Colorimetergefäße versetzt man dann mit je 10 *ccm* 5%iger Kaliumrhodanidlösung und 10 *ccm* ZinnII-chloridlösung und schüttelt 10 Sek. lang um. Die Vergleichslösung wird darauf mit einer im Verhältnis 1:7 verdünnten Schwefelsäure verdünnt und bis zur Farbgleichheit mit Ammoniummolybdatlösung versetzt. Diese wird hergestellt, indem man 0,17 *g* Molybdänsäure unter Erwärmen in überschüssigem Ammoniak löst, die in einen 1 *l*-Meßkolben gebrachte Lösung mit 100 *ccm* einer im Verhältnis 1:1 verdünnten

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 287 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365 (1938).

Schwefelsäure versetzt und mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Zur Bereitung der ZinnII-chloridlösung löst man 250 *g* des Salzes in 200 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und bringt die Lösung mit Wasser auf 1 *l*.

Zur Methode von E. Taylor-Austin[1]), die Molybdän mit α-Benzoinmonoxim zur Fällung bringt, teilt S. D. Steele[2]) mit, daß sich Aceton als Lösungsmittel für das Reagens weniger gut eignet als Alkohol, da es in ersterem durch den Sauerstoff der Luft oxydiert und die Lösung unbrauchbar wird. Nach Angaben des Verfassers ist das Verfahren brauchbar für legiertes Gußeisen und für Nickel-Chrom-Vanadin-Stähle vom Typus 18:8.

Der Schnellbestimmung von Martinschlacke ist eine Arbeit von A. P. Dubinski, L. S. Saikin und W. D. Ponomarew[3]) gewidmet, nach welcher der Analysengang im wesentlichen in vier Abschnitte zerfällt. In einer Einwage werden Chrom und Mangan bestimmt, indem ChromIII-oxyd durch Überchlorsäure zu ChromIV-oxyd oxydiert und mit EisenII-sulfat titriert wird; darauf wird das Mangan nach R. Lang und Fr. Kurtz[4]) titriert. In einer zweiten Probe werden Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd zusammen mit der Phosphorsäure durch Pyridin abgeschieden; im Filtrat davon werden, nach der Abscheidung des Mangans durch Brom, Calcium und Magnesium bestimmt. Im Filtrat von der Kieselsäureabscheidung werden Eisen und Mangan gemeinsam gefällt und bestimmt. Die geglühten Oxyde des Eisens, Aluminiums und Chroms werden aufgeschlossen, in der Lösung wird die Phosphorsäure bestimmt und das Aluminium aus der Differenz berechnet.

Bei der Bestimmung von Schlackeneinschlüssen in Silicium- und Chromstählen führt die Anwendung der Elektrolyse nach N. W. Solotarewa[5]) zu einem Niederschlag, der zusammen mit den Einschlüssen auch Carbide enthält; bei stark chromhaltigen Stählen sondern sich außerdem noch dünne metallische Schuppen ab. Die Schlackenanteile werden von den Carbiden gereinigt, worauf Kieselsäure, EisenII- und -III-oxyd, Aluminium- und Chromoxyd und die Komponenten EisenII-oxyd und MnganII-oxyd sowie Calcium- und Magnesiumoxyd bestimmt werden können. Die Feststellung des Sulfidgehaltes erfolgt durch eine Schwefelbestimmung im Gesamtniederschlag.

Für die Bestimmung des Wasserstoffs in Stählen nach dem Vakuumschmelzverfahren kommen in der Hauptsache zwei Ofenkonstruktionen in Frage, nämlich kernlose Induktionsöfen[6]) und Kohlespiralöfen[7]). O. Meyer und F. Willems[8]) untersuchten die Brauchbarkeit eines von O. Meyer und R. J. Castro[9]) konstruierten, ver-

[1]) Analyst **62**, 107 (1937); vgl. diese Ztschrft. **111**, 366 (1937/38). — [2]) Iron Steel Ind. **11**, 267 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2465 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 93 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2977 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 227 (1930). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 679 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 731 (1938). — [6]) W. Hessenbruch und P. Oberhoffer, Arch. f. Eisenhüttenwesen **1**, 583 (1927/28). — [7]) H. Diergarten, Arch. f. Eisenhüttenwesen **2**, 813 (1928/29). — [8]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 259 (1937/38). — [9]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **6**, 189 (1932/33).

besserten Kohlespiralofens, nachdem diese Bauart früher als zu ungenaue Werte liefernd abgelehnt worden war. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßnahmen konnten sie damit durchaus brauchbare Resultate erzielen. So darf der Dichtungsring zwischen Ofendeckel und Ofenkörper nicht eingefettet, sondern nur gut (mit Benzol) gereinigt werden. Vor der Untersuchung wird der Ofen auf 1950—2000° gebracht und bis zur Erreichung eines konstanten Druckes von 0,1—10^{-3} *mm* Quecksilber entgast. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse müssen Versuchstemperaturen von mehr als 1600° gewählt werden. Als Tiegeltemperatur erwiesen sich 1625° als zweckmäßig; höhere Versuchstemperaturen bewirkten keine Änderung der Ergebnisse. Die Entgasung der Proben war nach 15 Min. vollständig; schon nach 2—3 Min. waren 90% des Wasserstoffs der eingeschmolzenen Stähle abgegeben. Die Proben bestanden aus Zylindern von 6—8 *mm* Durchmesser und 30 *mm* Länge, die vor der Bestimmung peinlich gesäubert und dann nicht mehr mit der Hand berührt wurden. Zu den Vergleichsversuchen wurde ein kernloser Induktionsofen von etwa 3,5 kW Generatorleistung herangezogen. Von den Verfassern wird allerdings noch vermerkt, daß sich im Induktionsofen viel schneller Leerwerte von 0,1 *ccm* Wasserstoff in 15 Min. oder noch weniger erzielen lassen; sie führen die Fehlerquelle, die beim Bau eines neuen Ofens vermieden werden soll, auf Reaktionen zwischen Dichtungsring und Stahlspritzer zurück.

Unter dem Titel: „Über Wasserstoff, seine Bestimmung und sein Verhalten in Stählen verschiedener Zusammensetzung" veröffentlichen Yü Chih Chiu und F. Willems[1]) eine systematische Untersuchung über diese Fragen mit dem Ziele einer exakten Prüfung von technischen Stählen und von mit Wasserstoff künstlich angereicherten Stählen auf ihren Wasserstoffgehalt. Der methodische Teil der Arbeit enthält wertvolle Literaturangaben über das physikalische Verhalten des Systems Eisen-Wasserstoff, wie Adsorption, Absorption, Diffusion, Löslichkeit und behandelt auch den Einfluß anderer Legierungsbestandteile, so z. B. des Kohlenstoffs, Siliciums, Mangans und den Einfluß der Struktur und der Temperatur. Auf Grund des angegebenen Schrifttums teilen die Verfasser die Fehlerquellen für die Wasserstoffbestimmung in folgende Gruppen ein: Vorgeschichte der Probe, Herstellung der Gasbestimmungsprobe, Bauart des Ofens und Bedingungen für die Versuchsvorgänge, Bauart und Arbeitsweise der Gasanalysenvorrichtungen. So hat z. B. das Abdrehen der Proben möglichst ohne Erwärmung stattzufinden, da schon bei 70° Wasserstoff entweichen kann. Auch längeres Lagern bei Zimmertemperatur führt zu Verlusten. Bezüglich der verwendeten Ofenbauart kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß es sich hierbei um folgende Grundbedingungen handelt. Kein Bauteil des Ofens darf Wasserstoff aufnehmen oder abgeben. Der Bildung von Metalldampfbeschlägen ist entgegenzuwirken. Es muß eine gleichbleibende oder gleichmäßig veränderliche Wasserstoffabgabegeschwindigkeit ge-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **12**, 485 (1938/39).

sichert sein. Den ersten Bedingungen genügt in weitem Maße der kernlose Induktionsofen, den zweiten der Kohlespiralofen. Da den Verfassern Kohlespiralöfen, und zwar in der von O. Meyer und R. Castro[1]) verbesserten Form, zur Verfügung standen, bei der die von F. Willems vorgeschlagenen Verbesserungen zur Anwendung kamen, wurde auf den zweiten Teil der Bedingungen der Hauptwert gelegt. Nach eingehender Besprechung der Fehlermöglichkeiten, die sich aus der Konstruktion des Ofens, der Handhabung desselben und sonstigen Versuchsbedingungen (Temperatur, Dauer der Leerwertbestimmung und der Probenentgasung, Luftfeuchtigkeit, Hochvakuumdauer bei Zimmertemperatur usw.) ergeben, befaßt sich die Arbeit mit den bei der Analyse auftretenden Einflüssen, wie Meßgenauigkeit der Bürette, Unbeständigkeit der Zustandsgrößen, Schwankungen im Stickstoffgehalt mit Möglichkeit der Stickoxydbildung. Die Versuchsergebnisse führten zu dem Resultat, daß die Hauptursache für die Schwankungen im Stickstoffgehalt in der Verbrennung von Fettspuren liegt, weshalb das Verbrennungsgefäß entsprechend umgebaut wurde. Die eingehende Beschreibung und Handhabung der gesamten Analysatoranordnung einschließlich des Verbrennungsgefäßes sowie eine allgemeine Betriebsvorschrift für die Apparatur schließt sich der systematischen Untersuchung verschiedener Spezialstähle an.

Einen Kohlespiralofen benutzen auch G. E. A. Bramley und T. Raine[2]) zur Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren. Die durchschnittlichen Leerwerte dieses an der Universität Sheffield verwendeten Ofens betragen 0,005 *ccm* Kohlenoxyd, 0,002 *ccm* Sauerstoff und 0,013 *ccm* Stickstoff in 15 Min. bei 1650° nach vorausgegangenem Ausheizen bei 2100°. Genaue Angaben mit der Beschreibung des Ofens, der Pumpeneinrichtung, des Arbeitsverfahrens und der Ergebnisse befinden sich in der Originalarbeit.

J. G. Thompson und V. C. F. Holm[3]) haben die von T. E. Brower, B. M. Larsen und W. E. Shenk[4]) geänderte Wasserstoffreduktionsmethode zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs im Stahl nachgeprüft und dabei festgestellt, daß diese gute Werte liefert. Zur Entfernung der Feuchtigkeit und des anhaftenden Sauerstoffs wird die feingepulverte Probe zunächst 90 Min. im Wasserstoffstrom auf 500—550° erhitzt, und anschließend 90 Min. auf 1200°. Das gebildete Wasser wird in einem Phosphorpentoxydgefäß absorbiert. Der Gasstrom passiert noch einen auf 260° erhitzten Nickel-Thorium-Katalysator, an dem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd quantitativ zu Methan und Wasser reduziert werden. Das hierbei gebildete Wasser wird in einem zweiten Phosphorpentoxydrohr absorbiert. Die Methode liefert auch bei aluminiumhaltigen Stählen gute Werte; erst bei größeren Mengen an Aluminium fallen die

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **6**, 189 (1932/33); vgl. diese Ztschrft. **103**, 130 (1935). — [2]) Journ. Iron Steel Inst. **25**, 87 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5015 (1939). — [3]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **21**, 79 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3126 (1938). — [4]) Trans. Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. **113**, 61 (1934).

Resultate für Sauerstoff zu niedrig aus. Nicht anwendbar ist die Wasserstoffreduktionsmethode für Eisen, das verhältnismäßig viel leicht reduzierbare EisenII-oxyde enthält, weil in diesem Falle eine Trennung des an der Oberfläche haftenden und des in der besagten Weise gebundenen Sauerstoffes nicht möglich ist. Untersucht wurden Stähle folgender Zusammensetzung: Kohlenstoff 0,03—0,43%; Silicium 0,002—0,26%; Mangan 0,31—1,15%; Schwefel 0,025—0,168%. Der Sauerstoffgehalt dieser Stähle lag zwischen 0,002 und 0,018%. In einer weiteren Arbeit vergleichen dieselben Verfasser[1]) die Genauigkeit der nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommenen Sauerstoffbestimmung in Stählen, und zwar nach der Vakuumschmelzmethode und nach der Wasserstoffreduktionsmethode. Die Arbeitsweise für die erstere ist die gleiche, wie sie früher beschrieben wurde[2]). Bei der Vakuumschmelzmethode können nach den Feststellungen der Autoren infolge vorhandenen Mangan- und Aluminiumdampfes zu niedrige Werte gefunden werden; auch dann, wenn schwer reduzierbare Oxyde vorliegen, tritt dieser Fall ein. Bei der Wasserstoffreduktionsmethode werden größere Mengen Aluminiumoxyd nicht vollständig reduziert, dagegen ist bei dieser Mangan ohne Einfluß auf die Sauerstoffbestimmung. Im allgemeinen ist die Wasserstoffreduktionsmethode die ungenauere von beiden.

Bei der volumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs in raffiniertem Ferrochrom verwendet P. I. Dolinski[3]) KupferII-oxyd-Blei als Schmelzkatalysator, von dem 6—7 *g* auf 1 *g* Einwage zugefügt werden. Die eingewogene Substanzmenge beträgt 1 *g*; die Verbrennungstemperatur wird bei größerer Einwage auf 1220—1260° gehalten. Der hindurchgeleitete Sauerstoffstrom muß während des ganzen Verbrennungsprozesses stark sein.

Über die spektrographische Kohlenbestimmung in Eisen mit der Linie 2296,8 Å haben A. Gatterer und J. Junkes[4]) kritische Untersuchungen angestellt. Sie kamen dabei zu folgenden Ergebnissen: Bei einem Kohlenstoffgehalt von über 0,2% stören die sehr nahen Eisenlinien nicht merklich; liegt der Gehalt aber unter 0,2%, so müssen Spektroskope mit höchstem Auflösungsvermögen und großer linearer Dispersion benutzt werden. Als Störquellen werden an Begleitelementen genannt: Kobalt, Nickel, Chrom, Tantal, Wolfram, Vanadin; auch andere Elemente treten als solche auf. Schon 1% Nickel stört sehr; bei Gegenwart von über 3% Nickel ist die Bestimmung des Kohlenstoffs unmöglich. Außerdem beeinflußt eine örtlich ungleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffs selbst und Verschiedenartigkeit der elementaren Bindung im Eisen die Genauigkeit sehr. Ferner ist auf gute Konstanz der Aufnahmebedingungen zu achten. Eine Neubestimmung der Wellenlänge ergab 2296,86 Å.

---

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **21**, 87 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3126 (1938). — [2]) H. C. Vacher und L. Jordan, Bur. Standards Journ. Res. **7**, 375 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1931 (1932). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 878 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 363 (1938). — [4]) Labor. astrofis. Specola Vaticana. Ric. spettroscop. **1**, 24 S. (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3281 (1938).

Zur Bestimmung von Silicium in Gußeisen und Stahl wendet M. I. Kusmitschew[1]) folgendes in 20—25 Min. durchführbares Verfahren an: 1 *g* Substanz wird in einem Gemisch aus Salzsäure und Schwefelsäure gelöst, dessen Zusammensetzung von der Art des zu analysierenden Materials abhängt. Ist dieses ungeglüht, so kommen 25 *ccm* einer Mischung von 5 *l* Salzsäure (D 1,19), 1,5 *l* Schwefelsäure (D 1,84) und 5 *l* Wasser zur Anwendung. Für die gleiche Menge geglühten Materials sind 30 *ccm* eines Gemisches aus 5 *l* Salzsäure (D 1,19), 0,75 *l* Schwefelsäure (D 1,84) und 1,25 *l* einer Ammoniumpersulfatlösung zu nehmen. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wird die Lösung bis zum Ausfallen von Eisenverbindungen und zur Abscheidung der Kieselsäure eingedampft. Dann wird mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen, bis zur Lösung der Salze erwärmt und die Kieselsäure abfiltriert. Der Niederschlag wird (3—4mal) mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Einen gleichen Arbeitsgang unter Verwendung einer sehr ähnlich zusammengesetzten Säuremischung schlägt N. P. Tschernokun[2]) für Gußeisen und Stahl vor, wobei von letzterem jedoch 5 *g* eingewogen werden.

Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung des Siliciums in Spezialstählen beschreiben S. I. Malow, P. J. Jakowlew und A. A. Jelissejew[3]). Hierzu werden 0,5 *g* des Materials in einem 500 *ccm*-Meßkolben mit 45 *ccm* einer im Verhältnis 1:2 verdünnten Salpetersäure bis nahe zum Sieden erhitzt; nach Zugabe von 10 *ccm* einer im Verhältnis 1:1 verdünnten Salzsäure wird unter leichtem Umschwenken des Kolbens weiter erhitzt. Wenn alle Substanz gelöst ist, setzt man 25 *ccm* 10%ige Natriumphosphatlösung und dann unter Schütteln in einzelnen Anteilen 15 *g* Calciumcarbonat zu und erwärmt 5—6 Min. lang. Darauf wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und ein Anteil von 100 *ccm* entnommen und filtriert. Das Filtrat wird mit 10 *ccm* 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 *ccm* 10%iger Salzsäure versetzt und eine halbe Minute stehen gelassen. Die dann erreichte stärkste Gelbfärbung wird mit Kaliumchromatlösungen bekannten Gehaltes verglichen.

Ein in 15 Min. ausführbares Schnellverfahren auf gravimetrischem Wege schlägt B. M. Schischkin[4]) vor. 1 *g* fein gepulvertes Gußeisen, von Stahl 2 *g*, versetzt man in einer Porzellanschale mit etwa 20 *ccm* einer auf 80—90° erwärmten Mischung aus 1 Teil einer im Verhältnis 1:1 verdünnten Salzsäure und 1 Teil einer im Verhältnis 2:1 verdünnten Salpetersäure und löst bei 40° unter häufigem Umrühren. Wenn noch 4—5 *ccm* der Flüssigkeit zurückgeblieben sind, werden 10 *ccm* einer im Verhältnis 2:1 verdünnten Schwefelsäure zugegeben; nun wird unter weiterem Umrühren bis zum starken Abrauchen von Schwefelsäure eingedampft. Darauf werden 15 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 75 bis 100 *ccm* heißes Wasser zugegeben; die Lösung wird zum Sieden erhitzt,

[1]) Anz. Ing. Techniker (russ.) 1937, S. 382; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 562 (1938.) — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 749 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 562 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 665 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3784 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 96 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2800 (1938).

bis alle Salze gelöst sind, und dann durch einen Büchner-Trichter mit doppeltem Filter abgesaugt. Der Niederschlag wird 3—4mal mit heißer 10%iger Salzsäure und siedendem Wasser ausgewaschen und mit dem Filter bei 900° in einem viereckigen Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrom verascht und geglüht. Die geglühte Kieselsäure wird zur Wägung auf eine tarierte Metallplatte gebracht.

B. G. Karpow und G. S. Ssawtschenko[1]) bestimmen das Silicium in Ferromangan, Gußeisen und Stahl durch Titrieren des nach ihrer Vorschrift daraus erhaltenen Kaliumsilicofluorids. Hierzu löst man 1—1,5 *g* Substanz unter Erwärmen in 10—15 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und bringt die Lösung in eine Platinschale. Ohne Rücksicht auf etwa vorhandenen Graphit wird die Lösung mit 2 *g* Oxalsäure und, wenn diese gelöst sind, mit 2—3 *ccm* Flußsäure versetzt und mit Kaliumchlorid gesättigt, wozu für je 100 *ccm* etwa 5—7 *g* erforderlich sind. Nach 15 Min. wird durch einen Paraffintrichter filtriert und das Filter mit dem Niederschlag mit halbgesättigter Kaliumchloridlösung sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag wird darauf zusammen mit dem Filter in einen Erlenmeyerkolben gebracht, in den auch die Kaliumsilicofluoridreste aus der Platinschale gespült werden, und unter Erwärmen mit kohlensäurefreier 0,5 n-Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Die Bestimmung ist in 30—40 Min. ausführbar.

Einschlüsse von Siliciumdioxyd in Stahl bestimmen A. Skapski, A. Bielański und M. Sobieski[2]) durch Lösen der Metalle auf elektrolytischem Wege unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Die als Anode dienende zu untersuchende Probe befindet sich in einem Glaszylinder, dessen Boden aus einem mit Gummiring befestigten Seidengewebe besteht. Als Elektrolyt verwenden die Verfasser eine Lösung, die in einem Liter Wasser 100 *g* Natriumchlorid, 10 *g* Kaliumbromid und 30 *g* Natriumcitrat enthält. Die Elektrolyse wird mit 20—25 Amp. Stromstärke (die Spannung soll 12 Volt nicht übersteigen) bei einer im Anodenraum gemessenen Temperatur von 50—70° durchgeführt, wobei zum Lösen der etwa 20 *g* betragenden Einwage rund 50 Min. benötigt werden. Während der Elektrolyse wird in den Kathodenraum zum Ausgleich der darin zunehmenden Alkalität verdünnte Schwefelsäure gegeben. Den beim Lösen der Probe zurückbleibenden Niederschlag im Anodenraum, der die Kieselsäure enthält, rauchen die Verfasser zunächst mit Schwefelsäure ab, glühen und wägen; den gewogenen Rückstand rauchen sie dann mit Schwefelsäure und Flußsäure ab. Die Gewichtsdifferenz ergibt den Kieselsäuregehalt. Die Ergebnisse stimmen nach Angaben der Verfasser mit den nach der Brommethode erhaltenen gut überein.

Zur Feststellung des Titandioxydgehaltes von Stählen geht S. L. Zinberg[3]) davon aus, daß das an Eisen gebundene Titan in

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1051 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1282 (1938). — [2]) Hutnik **10**, 469 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1211 (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 358 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3365 (1938).

einer im Verhältnis 1:2 verdünnten Schwefelsäure in Lösung geht und daß Titancarbid in einer im Verhältnis 1:2 verdünnten Salpetersäure löslich ist. Aus der Gesamtmenge des Titangehaltes läßt sich sodann mit Hilfe dieser Angaben das als Dioxyd vorliegende Titan berechnen.

Mit der Frage der Stickstoffbestimmung in nichtrostenden Stählen befassen sich Th. R. Cunningham und H. L. Hamner[1]). Diese Untersuchungen sind insofern von Bedeutung, als sie dem Umstand besonders Rechnung tragen, daß durch mehrere Legierungsbestandteile Stickstoff in den säureunlöslichen Rückstand gelangen kann. Der Einfluß von Silicium wird durch einen beim Lösen des Stahles erfolgenden Flußsäurezusatz ausgeschaltet. Bei Gegenwart von Titan befand sich nach den Feststellungen der Verfasser der gesamte Stickstoff im salzsäureunlöslichen Rückstand. Wenn der Stahl mit Niob, Tantal oder Vanadin legiert ist, kann ebenfalls ein Teil des Stickstoffs im Rückstand bleiben. Auf Grund von Vergleichen zwischen den nach verschiedenen Säureaufschlußmethoden gefundenen Werten und den nach dem Vakuumschmelzverfahren festgestellten Befunden gelangten die Verfasser zu dem Ergebnis, daß die von L. Jordan und F. E. Swindells[2]) vorgeschlagene Modifikation des Verfahrens von A. H. Allen[3]) die besten Ergebnisse liefert. Sie legten deshalb diese ihrer im folgenden wiedergegebenen Arbeitsvorschrift zugrunde.

Arbeitsvorschrift: 5 *g* Substanz werden in einer mit dicht schließendem Deckel versehenen Platinschale von 300 *ccm* Fassungsvermögen mit 50—60 *ccm* einer im Verhältnis 1:1 verdünnten rauchenden Salzsäure (D 1,19) übergossen. Das verwendete Wasser muß ammoniakfrei sein, die Salzsäure soll möglichst stark sein und einer frisch geöffneten Flasche entnommen werden. Nach Beendigung der ersten starken Reaktion werden 3 *ccm* 48%ige Flußsäure, ebenfalls einer frisch geöffneten Flasche entnommen, zugefügt. Die Schale wird dann auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Stahl praktisch gelöst ist. Wenn sich dieser in der Salzsäure allein ohne Flußsäurezusatz rückstandfrei löst, kann der Flußsäurezusatz unterbleiben. Indessen werden 100 *ccm* Natriumhydroxydlösung (500 *g* im Liter), einige Stückchen lockeres Zink, etwa 400 *ccm* Wasser und 20 *g* Weinsäure in einen 500 *ccm*-Kjeldahlkolben gegeben und dieser an einen Tropfenfängeraufsatz und Zinnkühler angeschlossen. Der Weinsäurezusatz hat den Zweck, Eisen und Chrom in der alkalischen Flüssigkeit in Lösung zu halten und so die Destillation zu erleichtern. Man destilliert 200 *ccm* der Lösung über und läßt den Inhalt des Kjeldahlkolbens dann abkühlen. Das Destillat wird weggeschüttet. Die Lösung des Stahles in der Platinschale, die man inzwischen vom Wasserbad genommen und abgekühlt hat, wird nun zu der alkalischen Flüssigkeit im Kjeldahlkolben gegeben und die Schale 4mal mit 50 *ccm* ammoniakfreiem Wasser ausgewaschen. Dann destilliert man 200 *ccm* aus dem Kjeldahlkolben über und fängt in mindestens 25 *ccm* 0,02 n-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 303 (1939). — [2]) Nat. Bureau of Standards, Sci. Paper **457** (1922). — [3]) Journ. Iron Steel Inst. (London) **8**, 181 (1880).

Salzsäure auf. Der Säureüberschuß wird mit 0,02 n-Natronlauge zurücktitriert. Als Indikator dienen 2 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Lösung von Natrium-Alizarinsulfonat, deren Farbe beim Endpunkt der Titration von reinem Grüngelb nach Braun umschlägt. Natürlich ist unter Verwendung der gleichen Reagenzien ein blinder Versuch auszuführen und in Rechnung zu setzen. Bei sehr geringem Stickstoffgehalt des Stahles sind für die Normallösungen geringere Konzentrationen als 0,02 normal zu wählen.

Wenn der Stahl Vanadin, Titan, Tantal, Niob oder andere Bestandteile enthält, die in Salzsäure unlösliche Nitride bilden, dann wird der beim Salzsäureaufschluß verbleibende Rückstand abfiltriert und mit 1% Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat wird der Stickstoff wie beschrieben bestimmt. Das Filter mit dem Rückstand wird in einen 500 *ccm*-Kjeldahlkolben gegeben und mit 10 *g* Kaliumsulfat, 1 *g* Kupfersulfat und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) versetzt, worauf solange nahe zum Sieden erhitzt wird, bis die Flüssigkeit zu schäumen aufgehört hat. Hierbei darf nur der von Säure bedeckte Teil des Kolbens erhitzt werden. Dann erhitzt man zum Sieden, bis der Kolbeninhalt farblos geworden ist, und setzt das Erhitzen dann noch 15—30 Min. fort. Man läßt abkühlen, fügt 200—250 *ccm* ammoniakfreies Wasser zu und sodann 150 *ccm* 10%ige Natriumhydroxydlösung, worauf man sofort an die Destillationsapparatur anschließt und wie angegeben weiter verfährt. Auch bei dieser Bestimmung wird ein blinder Versuch, und zwar unter Hinzugabe eines Filters, ausgeführt. Zur Bereitung des ammoniakfreien Wassers lösen die Verfasser 200 *g* Kaliumhydroxyd und 8 *g* Kaliumpermanganat in 1100 *ccm* destilliertem Wasser und destillieren etwa 100 *ccm* von dieser Lösung ab. Die verbleibende Lösung wird im Verhältnis von 1:10 zu destilliertem Wasser gegeben und diese verdünnte Lösung destilliert, bis 100 *ccm* des Destillates höchstens 1—2 Tropfen 0,02 n-Salzsäure verbrauchen (gegen Natriumalizarinsulfonat-Indikator).

M. S. Kowtun[1]) empfiehlt als Indikator bei der Stickstoffbestimmung in Stahl eine Lösung von 1,2 *g* Methylrot und 0,82 *g* Methylenblau in 1 *l* 90%igem Alkohol, und setzt von dieser Lösung der zu titrierenden Flüssigkeit 2 Tropfen zu. Der Indikator zeigt bei 1 Tropfen 0,01 n-Schwefelsäure im Überschuß beim Titrieren von Lauge derselben Konzentration eine deutliche Farbänderung.

Zur Verbesserung der Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl macht V. Grundberg[2]) einige Vorschläge. Die Schwefelbestimmung nach der Methode von K. Swoboda[3]) kann auch für Ferrochrom Verwendung finden, wenn die Temperatur auf 1150—1200° gesteigert und der Flußmittelzusatz erhöht wird. In schwierigen Fällen kann statt Zinn auch weiches schwefelarmes Eisen als Flußmittel genommen werden. In Roheisen wird der Schwefel am besten nach L. Campredon[4])

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 229 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2593 (1938). — [2]) Jernkontorets Ann. **122**, 49 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1453 (1938). — [3]) Diese Ztschrft. **77**, 269 (1929). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **36**, 391 (1897).

bestimmt; nur bei hohem Legierungsgehalt ist die Verbrennungsmethode vorzuziehen. Die Gase werden ohne Zwischentrocknung unmittelbar in das Absorptionsgefäß geleitet, in dem dann unter Durchleiten von Luft titriert wird. Die verwendete Silbernitratlösung mit einem Gehalt von 25 *g* im Liter soll gerade so stark sauer sein, daß die angewendeten 25 *ccm* 0,5 bis 0,75 *ccm* 0,005 n-Natronlauge verbrauchen. Als Indikator wird ein Gemisch von Methylrot und Methylenblau empfohlen. Die Lauge wird mit Normalstahl eingestellt, dessen Schwefelgehalt genau bekannt ist. Zum Schutze des Gummistopfens am Verbrennungsrohr kann man das etwas erweiterte innere Ende des Ableitungsrohres mit Asbestfaden umwickeln. Insgesamt werden 3—5 *l* Sauerstoff durchgeleitet. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,001 bis 0,002%.

G. D'Huart[1]) beschreibt einen neuen Apparat zur Schwefelbestimmung in Gußeisen und Stahl, dessen Hauptmerkmale ein besonders weiter Kolbenhals, eine besondere Ausbildung und Anordnung des Säurebehälters und Ersparnis an Geräteteilen und Gummiverbindungen sind. Als Vorzüge werden vereinfachte Handhabung und Abkürzung der Analysendauer um mindestens 10 Min. hervorgehoben. Die mit dem neuen Apparat erzielten Analysenergebnisse liegen um etwa 0,002% höher als bei den bisher üblichen Apparaten. A. Eichler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche.

Von

W. Dehio.

Eine Vereinfachung der Blutalkoholbestimmung nach Widmark gibt B. Stempel[2]) an. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der genauen Abmessung der Dichromat-Schwefelsäure ab, die mit manchen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Stempel schlägt daher vor, an ihrer Stelle 5 *ccm* einer wäßrigen Lösung von Kaliumdichromat, die etwa 0,8 *g* im Liter enthält, mit einer automatischen Mikrobürette abzumessen, sie dann in einem elektrischen Trockenschrank bei 110—120° zur Trockne zu bringen und in gut verschlossenen Kölbchen aufzubewahren. Jedes Kölbchen enthält dann 0.004 *g* Kaliumdichromat. Bei Gebrauch setzt man 2 Tropfen destilliertes Wasser und aus einer Bürette 1,5 *ccm* Schwefelsäure (D 1.84) hinzu und verfährt im übrigen wie üblich. Auf diese Weise soll man besser übereinstimmende Resultate erhalten. W. Dehio.

Zum Nachweis arsenhaltiger Kampfstoffe in Lebensmitteln veröffentlicht G. Vastagh[3]) eine Arbeit. Aus den Eigenschaften der arsenhaltigen Kampfstoffe folgt, daß man die zu beanstandende Arsenmenge nicht auf die Gewichtseinheit des Lebensmittels beziehen darf, sondern auf eine Oberflächeneinheit. Blasenziehende Kampfstoffe gelangen als

[1]) Documentat. sci. 7, 19 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1011 (1939). — [2]) Pharm. Zentralhalle **81**, 361 (1940). — [3]) Pharm. Zentralhalle **81**, 265, 277 (1940).

Tropfen oder Sprühregen, Reizgase als feinverteilter Rauch auf die Oberfläche. Da alle diese Mittel nur an der Oberfläche haften, so müssen die in der Richtung der einwirkenden Kampfstoffe gerichteten Oberflächen in Betracht gezogen werden. Vastagh berechnet, daß ein Mensch von einem geformten Lebensmittel, wie Brot oder Käse, kaum mehr als 20—30 Bissen verzehrt und berechnet die Projektionsfläche eines Bissens mit 10 *qcm*. Mithin dürften 200—300 *qcm* Projektionsfläche eines solchen Lebensmittels höchstens 2—3 *mg* in organischen Lösungsmitteln lösliches Arsen enthalten. Als einfachste und auch überall durchzuführende Probe schlägt Vastagh die Probe nach Gutzeit vor, mit der man in 5—10 Min. noch 5—6 γ Arsen erfassen kann. Da in behelfsmäßigen Laboratorien kaum eine Zerstörung der organischen Substanzen durchzuführen ist, so schlägt Vastagh die Abspülung mit Alkohol vor. Zur Ausführung der Untersuchung schneidet man von der Oberfläche des Lebensmittels mit scharfem Messer ein Stück ab (etwa halbe Handflächengröße), zerkleinert es in Stücke von etwa 1—2 *cm* und gibt diese in ein weithalsiges Gefäß, in dem man sie mit soviel Alkohol übergießt, daß sie bedeckt sind. Durch einige Minuten langes Umschwenken oder Umrühren löst man das Arsen ab (Erwärmung vermeiden) und seiht dann den Alkohol durch Watte in einen Kjeldahlkolben ab. Das Ablösen kann man noch mit weiteren 10 *ccm* Alkohol wiederholen. In den Kjeldahlkolben gibt man 1—2 Glaskugeln und ein Plätzchen Natriumhydroxyd und kocht den Alkohol über kleiner Flamme soweit fort, als dies ohne Gefahr zu starken Stoßens möglich ist. Die nachbleibende organische Substanz zerstört man nach einer der von E. Schulek und Mitarbeitern[1]) angegebenen Methoden. Um etwa vorhandenes fünfwertiges Arsen zu reduzieren, gibt man nach E. Schulek und P. v. Villecz[2]) nach beendigter Zerstörung 0,10 *g* chlorfreies Hydrazinsulfat hinzu und kocht noch 10 Min. Dann verdünnt man den abgekühlten Kolbeninhalt mit 30 *ccm* Wasser, gibt mit einer Pinzette 5—8 *g* granuliertes und mit einer 0,05%igen Kupfersulfatlösung aktiviertes Zink (für forensische Zwecke) hinzu. Dann schiebt man einen losen Wattebausch in den Kolbenhals, legt auf den Rand ein Filtrierpapier von 7 *cm* Durchmesser, das man mit einem Gummiring befestigt, und gibt auf dieses 5—6 Tropfen einer Silbernitratlösung (2 Teile $AgNO_3$ + 1 Teil Wasser). Die Wasserstoffentwicklung läßt man 15—20 Min. andauern. Wurde ein Stück von der angegebenen Größe in Arbeit genommen und erhält man einen deutlich gelben Fleck, so ist das Lebensmittel mit arsenhaltigen Kampfstoffen verseucht. Ist der Fleck stark oder entsteht er sofort, so ist starke Gasverseuchung vorhanden; entsteht während der Zeit kein Fleck oder ist er so schwach, daß die Beurteilung unsicher ist, so ist die Reaktion als negativ anzusprechen. Natürlich sind alle Reagenzien im Blindversuch zu prüfen.

Den Nachweis arsenhaltiger Kampfstoffe in Trinkwasser haben bereits E. Schulek und P. Rózsa[3]) behandelt. W. Dehio.

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 84 (1928); **96**, 390 (1934); **108**, 401 (1937); **117**, 176 (1939). — [2]) Diese Ztschrft. **76**, 81 (1928). — [3]) Pharm. Zentralhalle **80**, 553 (1939).

Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat.

[Über den Einfluß der Behandlung der Fällungen beim Filtrieren und Auswaschen sowie der Luftverdünnung beim Trocknen der acetonierten Niederschläge[1]).]

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung des Zentral-Laboratoriums der Kali-Chemie A.-G., Berlin.

[Eingegangen am 15. Mai 1942.]

Die Abfassung der Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Phosphorsäure in Rohphosphaten[2]) geschah unter dem Gesichtspunkt einer weitgehenden Anlehnung an bestehende Vorschriften[3]), so daß im allgemeinen nur dort wesentliche Änderungen vorgenommen wurden, wo dieses unbedingt nötig erschien. Inzwischen stellte es sich aber heraus, daß einzelne Angaben doch noch schärfer gefaßt werden sollten, um jedes Mißverständnis auszuschließen. Eine aus diesem Grunde entsprechend ergänzte Abfassung der erwähnten Vorschrift[3]) folgt am Schluß.

Eine solche Ergänzung wurde aber auch noch aus anderen Gründen nötig. Wir verwendeten bisher zur Erzeugung des Vakuums stets gut ziehende Wasserstrahlpumpen, mit welchen man eine Verminderung des Luftdrucks im Evakuierungsapparat oder im Exsiccator auf etwa 15 *mm* bequem erreichen konnte. Da wir ferner bisher bei unseren Versuchen nie Schwierigkeiten in dieser Hinsicht hatten, so untersuchten wir zunächst nicht weiter, wie sich die Ammoniumphosphormolybdat-Niederschläge verhalten, wenn die Verminderung des Luftdrucks im Evakuierungsapparat nicht so weit getrieben werden kann, zumal ein solcher Fall damals auch außerhalb unserer Versuchsarbeiten praktisch nicht vorlag.

---

[1]) Die Bearbeitung der Angelegenheit wurde durch den Wehrdienst des Verfassers während des Krieges erheblich verzögert. Ein vorläufiger Hinweis wurde anläßlich einer Zuschrift bezüglich einer Abhandlung von B. Wurzschmitt und W. Schuhknecht, Angew. Chem. **52**, 711 (1939) und **53**, 214 (1940), gegeben. — [2]) Diese Ztschrft. **110**, 336 (1937). — [3]) Siehe dazu auch die Vorschriften zur Untersuchung von Gluhphosphaten in den „Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel", herausgegeben vom Verein Deutscher Düngerfabrikanten, 6. Aufl., S. 21 und 22 (1925).

Kurz vor Ausbruch des Krieges wurden wir dann von anderer Seite darüber unterrichtet, daß dort Schwierigkeiten aufgetreten waren. Die bei Untersuchungen von Monokaliumphosphat als Standardprobe erhaltenen P_2O_5-Werte waren mehr oder weniger zu hoch ausgefallen. Wir stellten daraufhin neue Untersuchungen an[1])[2]), wobei auch wir jetzt zum

Tabelle I.

Ergebnisse bei geringerer Luftverdünnung als sonst, bedingt durch schlechten Wasserdruck; größte Luftverdünnung 28—32 *mm* Hg. Die Evakuierung wurde von drei Bearbeitern in drei verschiedenen Räumen und zwei Stockwerken des Hauses ausgeführt.

Einwage: Je 0,067109 *g* KH_2PO_4*), bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Bearbeiter	Niederschlag	Gefunden (berechnet auf) **) 2 Mole Aceton P_2O_5 %	4 Mole Aceton P_2O_5 %	5 Mole Aceton P_2O_5***) %	7 Mole Aceton P_2O_5***) %
1	1,0696	52,47	52,12 (52,16)	—	—
	1,0697	52,48	52,13 (52,17)	—	—
	1,0688	52,43	52,08 (52,12)	—	—
	1,0691	52,45	52,10 (52,14)	—	—
	1,0704	52,51	52,16 (52,20)	—	—
	1,0697	52,48	52,13 (52,17)	—	—
	1,0694	52,46	52,11 (52,15)	—	—
	1,0695	52,47	52,12 (52,16)	—	—
2	1,0728	52,62	—	52,10 (52,16)	—
	1,0731	52,64	—	52,12 (52,17)	—
	1,0732	52,64	—	52,12 (52,18)	—
	1,0738	52,67	—	52,15 (52,20)	—
3	1,0804	53,00	—	—	52,12 (52,15)
	1,0800	52,98	—	—	52,10 (52,13)
	1,0805	53,01	—	—	52,13 (52,15)
	1,0792	52,94	—	—	52,06 (52,09)

*) Die Probe wurde von der Firma Schering A.-G., Abt. Kahlbaum, bezogen und so verwendet, wie sie geliefert wurde. — **) Ausgehend von der alten Formulierung des normalen Niederschlags mit 40 Molekülen Wasser und 2 Molekülen Aceton. — ***) In Wirklichkeit entsprechen die Ergebnisse des Bearbeiters 1 einem Niederschlag mit 5 Molen Aceton + 36 Molen H_2O (eingeklammerte Werte in Spalte 4), des Bearbeiters 2 einem solchen von 5 + 39 Molen (Spalte 5) und des Bearbeiters 3 einem solchen von 5 + 46 Molen (Spalte 6).

[1]) Zum Teil Gemeinschaftsuntersuchungen mit Herrn Dr. R. Lotthammer, Mitarbeiter der Landwirtschaftlichen Versuchsstation der Deutschen Superphosphat-Industrie Hamburg. — [2]) Es war besonders die Deutsche Superphosphat-Industrie, die in dankenswerter Weise zu unseren Arbeiten Stellung nahm und mit uns gemeinschaftliche Untersuchungen ausführte.

erstenmal ähnliche Schwierigkeiten hatten. Inzwischen mußten wir allerdings in jenem Sommer infolge eines anderweitig ganz erheblich gesteigerten Wasserverbrauchs bei einem entsprechend verminderten Wasserdruck arbeiten, der zur Folge hatte, daß die Verminderung des Luftdrucks im allgemeinen auf höchstens 28—32 *mm* Hg gebracht werden konnte. Der Wasserdruck war außerdem zu verschiedenen Tageszeiten und in verschiedenen Stockwerken des Hauses sehr unterschiedlich. So stellten wir in einigen Vorversuchen fest, daß die Analysenergebnisse in verhältnismäßig nicht sehr weiten Grenzen um so höher ausfielen, je höher der Luftdruck im Evakuierungsapparat war[1]). Die Parallelbestimmungen stimmten dabei wieder gut überein. Außerdem waren die Werte gruppenweise so verschieden, daß die Wahrscheinlichkeit einer stufenweisen Änderung der Zusammensetzung der Niederschläge bestand. Die in Tabelle I (S. 242) aufgeführten Werte schienen darauf hinzuweisen, daß ein wechselnder Acetongehalt der Niederschläge die Ursache der Abweichungen von den normalen Werten war. Die molekularen Verhältnisse erschienen so eindeutig, daß ein Zufall fast ausgeschlossen erscheinen mußte. Es konnte jedoch später gezeigt werden, daß die Niederschläge stets 5 Mole Aceton enthalten und sich nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden.

Um nun diese Frage endgültig zu klären, wurde zunächst eine Ölpumpe nach Gaede beschafft, welche gestattet, genügend große Luftverdünnungen zu erreichen. Mit Hilfe einer Abzweigung, die in eine auswechselbare Capillare ausmündet, welche außerdem durch ein zwischengeschaltetes Schlauchstück mit Schraubenquetschhahn oder durch einen Glashahn noch weiter reguliert werden konnte, war es möglich, den Luftdruck nach Bedarf fast von Millimeter zu Millimeter Hg zu ändern und zugleich genügend beständig einzustellen.

Gleich die ersten Bestimmungen, welche jetzt bei 15—20 *mm* Hg-Druck ausgeführt wurden, ergaben wiederum normale Werte. Ebenso war es bei weiteren Versuchen mit anderen Proben Monokaliumphosphat von drei verschiedenen Firmen. Die Proben wurden in dem Zustande verwendet, in welchem sie geliefert worden waren, und enthielten offensichtlich nur ganz geringe Mengen von Feuchtigkeit und Verunreinigungen (Tabelle II, S. 244).

Auch diese vorgenannten Proben wurden nunmehr vergleichsweise bei verschiedenen Luftverdünnungen untersucht, und zwar bei 11—12 *mm*, bei 16 *mm* und bei 40 *mm* (bis zeitweilig 50 *mm*) Hg-Druck. Dabei zeigte es sich, daß man bei 16 *mm* Hg die normalen Werte wie sonst erhielt, während bei 12 *mm* Hg mit einer Ausnahme der älteren Probe C bereits ein Abfall (scheinbar auf 1 Mol Aceton) stattfand und bei 40—50 *mm*

[1]) Nach dem, was bisher bekannt war, konnte ein so beträchtlicher Einfluß der Luftverdünnung nicht erwartet werden.

Tabelle II.

Erste Ergebnisse beim Arbeiten mit einer Ölpumpe nach Gaede bei 15 bis 20 *mm* Druck. Verwendet wurde Monokaliumphosphat verschiedener Herkunft. Einwage: Je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung. Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Herkunft	Niederschlag *g*	Gefunden (berechnet mit dem üblichen Faktor) P_2O_5 %
Schering AG.	0,7910	52,08
Abt. Kahlbaum	0,7914	52,11
	0,7908	52,07
	0,7911	52,09
E. Merck	0,7916	52,12
	0,7921	52,16
	0,7920	52,15
Riedel de Haën	0,7913	52,10
	0,7914	52,11
	0,7920	52,15
	0,7919	52,14
	0,7906	52,06 *)
	0,7922	52,16 *)
	0,7920	52,15 *)

*) 2. Bearbeiter.

Hg höhere Werte gefunden wurden, welche 4 Molen, bei der Probe C sogar 5 Molen Aceton zu entsprechen schienen. Später wurde auch noch bei 20 *mm* und 30 *mm* Hg gearbeitet. Die in Tabelle III (S. 245) zusammengestellten Werte sind jedoch bereits den neueren Ergebnissen zufolge auf 5 Mole Aceton — den dazugehörigen Wassergehalt berechnet. Sie geben ein Bild vom Grade der Abhängigkeit.

In diesem Zusammenhang ist noch darauf hinzuweisen, daß Unterschiede in den Ergebnissen, wie sie durch schwächere Luftverdünnung hervorgerufen werden, dann im allgemeinen nicht ins Gewicht fallen werden, wenn der prozentuale Fehler etwa 0,5 oder gar 1—2% betragen kann. So arbeitet H. Neubauer[1]) bei seinen Bodenuntersuchungen mit einer Luftverdünnung von 6—8 *cm* Hg-Druck, also bei einem etwa 4mal höheren Druck als wir. Wenn nun z. B. in 100 *g* Boden 9,1 *mg* P_2O_5 enthalten sind, so ergibt sich dafür unter Zugrundelegung der von uns bei 40—50 *mm* Hg-Druck gefundenen Abweichung eine Differenz von etwa 0,06 *mg* P_2O_5, wenn man die normale Umrechnungszahl anwendet. Wo eine solche, wohl im allgemeinen unerhebliche Differenz nicht tragbar

[1]) Die Keimpflanzenmethode, S. 117—122 (1939).

erscheint, braucht man nur die richtige Umrechnungszahl zu ermitteln, welche der Zusammensetzung des acetonierten Niederschlags bei den gewählten Arbeitsbedingungen entspricht[1]). Da nach unseren Erfahrungen

Tabelle III.

Ergebnisse bei verschiedener Luftverdünnung (Ölpumpe).
Verwendet wurde Monokaliumphosphat von verschiedenen Firmen (Riedel-de Haën: A-D; Merck: E; Schering: F).
Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Probe	Gefunden (berechnet auf): bei 11—12 *mm* 30 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 11—12 *mm* 28 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 16 *mm* 30 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 40—50 *mm* 30 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 40—50 *mm* 38 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 40—50 *mm* 40 Mole H_2O P_2O_5 %
A	52,01	**52,12**	**52,14**	52,56	**52,12**	52,01
	52,03	**52,14**	**52,16**	52,58	**52,14**	52,03
	52,00	**52,11**	—	—	—	—
	52,04	**52,15**	—	—	—	—
B	52,01	**52,12**	**52,10**	52,51	**52,07**	51,97
	52,04	**52,15**	**52,08**	52,49	**52,05**	51,95
C	**52,19**	—	—	52,68	52,24	**52,14**
	52,22	—	—	52,66	52,22	**52,12**

Probe	bei 15—16 *mm* 30 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 20 *mm* 30 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 30 *mm* 30 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 30 *mm* 36 Mole H_2O P_2O_5 %	bei 30 *mm* 38 Mole H_2O P_2O_5 %
D	**52,14**	—	52,61	52,27	**52,17**
	52,18	—	52,64	52,31	**52,20**
	52,17	—	—	—	—
E	**52,10**	**52,21**	52,43	**52,10**	51,99
	52,13	**52,21**	52,44	**52,11**	52,00
	52,09	—	—	—	—
	52,11	—	—	—	—
F	**52,12**	**52,22**	52,46	**52,13**	52,02
	52,13	**52,21**	52,48	**52,15**	52,04
	52,16	—	—	—	—
	52,17	—	—	—	—
	52,08	—	—	—	—
	52,18	—	—	—	—
	52,17	—	—	—	—

[1]) Aus zeitlichen Gründen war es bisher noch nicht möglich, näher auf die vorgenannte spezielle Arbeitsweise bei der Bodenuntersuchung einzugehen. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Neubauer auch an dieser Stelle für das Interesse, das er unseren Untersuchungen entgegenbringt.

eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt werden kann und da die Niederschläge sich nur durch ihren wechselnden Wassergehalt unterscheiden, ist das ohne Schwierigkeiten durchzuführen; denn es läßt sich in jedem Fall die Zusammensetzung derjenigen Niederschläge feststellen, die bei wiederholter Evakuierung praktisch gewichtsbeständig sind.

Damit schien die Angelegenheit im großen und ganzen geklärt zu sein, wenn dem nicht widersprochen hätte, daß man anderen Ortes auch bei normaler Luftverdünnung bei Monokaliumphosphat-Untersuchungen zu hohe Werte gefunden hatte, ein Umstand, der dieses Salz stark in Mißkredit brachte, sehr zu unrecht, wie noch gezeigt werden wird. Wir verfolgten die Sache daher weiter, indem wir auch noch andere Bearbeiter heranzogen, die noch keine Übung in diesen Untersuchungen besaßen. Man konnte so am ehesten erwarten, daß unbewußte Abweichungen von der geltenden Vorschrift eintreten würden, die neue Anhaltspunkte ergeben konnten. In der Tat wurden plötzlich auch da ebenfalls höhere Werte gefunden, wo normale Werte zu erwarten waren. Es war allerdings, wie sich später herausstellte, ein zufälliges Zusammentreffen, daß die abweichenden Ergebnisse gerade jetzt gefunden wurden. Es stand aber nunmehr auf jeden Fall fest, daß in der Vorschrift mindestens noch eine Bedingung unberücksichtigt blieb, welche bisher im Arbeitsgang unbewußt eingehalten worden war. Diese galt es zu ermitteln. In Tabelle IV (S. 247) sind solche abweichenden Werte zusammengestellt. Alle jetzt darauf untersuchten Niederschläge enthielten 5 Mole Aceton und es schien wiederum so, als ob sie sich gegen die früher erhaltenen nur durch ihren Acetongehalt unterscheiden würden.

Die Bestimmungen des Acetongehaltes durch jodometrische Titration nach J. Messinger[1]), wie sie I. M. Kolthoff[2]) angibt, oder durch ergänzende gravimetrische Bestimmung des gebildeten Jodoforms [Abfiltrieren in einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure][3]) waren so entwickelt worden, daß eine vorherige Abtrennung des Acetons vom Ammoniumphosphormolybdat nicht nötig war. Auf diese Weise wurden auch die

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 3366 (1888); vgl. diese Ztschrft. **29**, 696 (1890). — [2]) Die Maßanalyse, II, S. 430—431 (1928). — [3]) Durch Versuche mit reinem Aceton wurden die Methoden nachgeprüft. Die Umsetzung ist zwar nicht ganz vollständig, aber für den vorliegenden Zweck ausreichend; der Umsetzungsgrad kann zudem in Rechnung gestellt werden. Für die unmittelbare titrimetrische Bestimmung der in 2 n-Natronlauge gelösten acetonierten Niederschläge wurde in Blindversuchen der Jodverbrauch von acetonfreien Niederschlägen bestimmt. Säuert man vor der Rücktitration mit Natriumthiosulfatlösung zu stark mit Salzsäure an, so färbt sich die Lösung durch Reduktionsprodukte der Molybdänsäure so dunkel, daß kein Umschlag mehr zu erkennen ist. Die Rücktitration muß im übrigen immer beim gleichen Säuregrad erfolgen.

Schwierigkeiten umgangen, welche früher bei der Absorption des bei höherer Temperatur vom Niederschlage abgetrennten Acetons auftraten und, wie sich jetzt herausstellte, offenbar zu immer gleichmäßigen Fehlern geführt hatten. Einem glücklichen Umstand war es zu verdanken, daß wir noch eine kleine, aber ausreichende Menge Ammoniummolybdat aus dem Jahre 1934 auffanden, die 1 *l* Sulfat-Molybdänreagens ergab. Von den damit angestellten Versuchen wird noch die Rede sein. Zunächst wurden auf Anhieb die alten normalen Ergebnisse erhalten. Als wir nun den Niederschlag in der jetzigen Art auf Aceton untersuchten, fanden wir, daß er ebenfalls 5 Mole Aceton enthielt. Nun erklärte sich manches. Es stand fest, daß die Niederschläge demnach immer 5 Mole Aceton enthalten und sich daher nur durch den Wassergehalt unterscheiden. Damit steht auch im Einklang, daß beim fortschreitenden Erhitzen eines acetonierten Niederschlags erst beträchtliche Mengen Wasser weggehen, ehe Aceton abgespalten wird.

Tabelle IV.

Niederschläge, die von der normalen Zusammensetzung abweichen. Einwage: Je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung. Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Probe		Gefunden (berechnet auf)				Aceton		
		bei 19 *mm* (Ölpumpe)		bei 15 *mm* (Wasserstrahlpumpe)		berechnet	gefunden	
		2 Mole Aceton P_2O_5 %	5 Mole Aceton P_2O_5 %	2 Mole Aceton P_2O_5 %	5 Mole Aceton P_2O_5 %	%	gravimetrisch %	titrimetrisch %
E. Merck	1	52,69	52,16	52,67	52,14	1,68	1,68	
	2	52,81	52,28	52,74	52,21			
	3	52,75	52,22					
	4	52,77	52,24	—	—	1,68	1,62	1,58
	5	52,78	52,25	—	—	1,68	—	1,70
	6	52,77	52,24					
	7	52,82	52,29	—	—	1,68	1,71	1,56
Riedel-de Haën	8	52,61	52,08	—	—	1,68	—	1,64
	9	52,59	52,06					
	10	52,58	52,06					
	11	52,56	52,03					

Bemerkungen: Nr. 3: 2 Stdn. evakuiert; Nr. 4: bei 27 *mm* (statt 19 *mm*) evakuiert; Nr. 5 und 6: Fällung erst 6—8 Min. nach dem Blasenwerfen.

Da die bisher angenommene Zusammensetzung des acetonierten Niederschlags dadurch eine Änderung erfährt, so erhob sich die Frage, wie

sich die früher erhaltenen Ergebnisse mit den neuen Befunden vereinbaren lassen. Das ist in bester Weise der Fall. Bei der Untersuchung über die Zusammensetzung des acetonierten Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages ergibt sich der Wassergehalt durch Restbestimmung. Der tatsächlich vorhandene Mehrgehalt von 3 Molen Aceton entspricht ziemlich genau einem Mindergehalt von 10 Molen Wasser. L. Gisiger[1]), der eine in der Hauptsache mit unseren Ergebnissen übereinstimmende Zusammensetzung des acetonierten und getrockneten Niederschlags angab, prüfte offenbar nicht auf angelagertes Aceton und fand daher naturgemäß einen entsprechend höheren Wassergehalt. Nitratstickstoff wurde von uns nicht gefunden, wenn gut mit Aceton gewaschen war. Die Zusammensetzung des Niederschlags läßt sich daher zunächst nun folgendermaßen angeben, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß inzwischen auch das Atomgewicht des Phosphors von 31,02 auf 30,98[2]) herabgesetzt worden ist, was ohnehin eine kleine Veränderung der Faktoren nötig gemacht hätte:

14 $(NH_4)_2O$:	729,092 =	4,23%,	entspr. 2,275% N
4 P_2O_5 :	567,84 =	3,29%	
105 MoO_3 :	15114,75 =	87,66%	
5 C_3H_6O (Aceton) :	290,230 =	1,68%	
30 H_2O :	540,468 =	3,14%	
Mol-Gewicht:	17242,380 =	100,00%	

Daraus ergibt sich eine Umrechnungszahl von 0,032933 (log: 51763), die sich von der bisherigen fast nicht unterscheidet.

Die Zusammensetzung des Niederschlags läßt sich indessen noch besser erklären, wenn man einen normalen Wassergehalt von 31 Molen anstatt 30 Molen annimmt. Sie läßt sich dann folgendermaßen angeben:

$[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3]_8 \cdot [NH_4HMoO_4 \cdot H_2MoO_4]_4 \cdot H_2MoO_4 \cdot 24\,H_2O \cdot 5\,C_3H_6O$ (Aceton).

Für Molybdänsäure bzw. Molybdat im Gesamtmolekül sind 7 Mole Wasser erforderlich, so daß dann noch 24 Mole Wasser übrigbleiben, eine Zahl, welche mit dem sonstigen Aufbau des Moleküls und den vorherrschenden Zahlen 4, 8 und 12 in gutem Einklang steht. Es ergibt sich dann eine Umrechnungszahl von

0,032899 (log: 51718)

bei einem Mol-Gewicht von 17260,396 und 4,22% $(NH_4)_2O$ = 2,27% N, 3,29% P_2O_5, 87,57% MoO_3, 1,68% C_3H_6O und 3,24% H_2O.

Eine geringe Abweichung im Ammoniakgehalt gegenüber dem früheren Befund, deren Ursache noch unbekannt ist, könnte dadurch

[1]) Diese Ztschrft. **115**, 22 (1938/39). — [2]) Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **72**, A 34 (1939); vgl. diese Ztschrft. **116**, 123 (1939).

erklärt werden, daß an Stelle des unter bestimmten Bedingungen abspaltbaren Einzelmoleküls H_2MoO_4 ebenfalls NH_4HMoO_4 getreten ist, wogegen sich kein Ammoniumnitrat im Gesamtmolekül befindet. Es ergibt sich in diesem Fall eine Umrechnungszahl von

0,032866 (log: 51675)

bei einem Mol-Gewicht von 17277,427 und 4,37% $(NH_4)_2O$ = 2,35% N, 3,29% P_2O_5, 87,48% MoO_3, 1,68% C_3H_6O und 3,18% H_2O, die, wie noch gezeigt werden wird, zu Werten führt, welche mit den beim Glühen der Niederschläge bei 420—440° C erhaltenen Ergebnissen am besten übereinstimmen.

Durch die genannten Ergebnisse mehrerer Bearbeiter, die jetzt Niederschläge mit höheren Wassergehalten bei „normaler" Luftverdünnung erhielten, wurde das Augenmerk wieder auf die Fällungsgeschwindigkeit gelenkt. Eine Ausmessung der Ablaufgeschwindigkeit der Pipetten ergab 4—5 Sek., während früher Pipetten mit weiteren Auslauföffnungen und mit Auslaufgeschwindigkeiten von etwa 2 Sek. verwendet wurden. Daß der Fällungsgeschwindigkeit eine erhebliche Bedeutung zuzumessen ist, zeigten die Vergleichsversuche mit normalen Pipetten und solche mit abgesprengter Spitze, die in 2 Sek. ausliefen[1]), wobei gefunden wurde, daß die Ergebnisse bei zu langer Auslaufzeit der Pipette höher und dann auch von der Fällungstemperatur abhängig wurden. Bei den vorgenannten Pipetten mit 4—5 Sek. Auslaufzeit spielte das alles noch keine Rolle. Die Pipetten wurden ausgetauscht, der Zeitpunkt der Fällung nach dem Blasenwerfen wurde geändert, das Umschütteln während und nach der Fällung wurde verschieden ausgeführt; die Ergebnisse fielen immer in gleicher Weise zu hoch aus. Hier konnte also der Fehler nicht liegen.

Man konnte nun daran denken, die Eigenschaften des zur Herstellung des Sulfatmolybdänreagenses benutzten Ammoniummolybdates zu prüfen. Vor kurzem erst wies K. E. Stumpf[2]) u. a. wieder darauf hin, daß die Molybdänsäure zahlreiche Ammoniumpolymolybdate zu bilden imstande ist. Da man in der Zeit kurz vor dem Krieg mehr und mehr dazu überging, die gesammelten Ammoniumphosphormolybdat-Niederschläge wieder aufzuarbeiten, so bestand immerhin die Möglichkeit, daß dieser Umstand auf die Beschaffenheit des „regenerierten" Ammoniummolybdates von Einfluß war.

Es wurde daher nochmals eine neue Probe eines Ammoniummolybdates von Merck dem Lager entnommen und zur Reagensherstellung verwendet. Dieses Reagens wurde mit A bezeichnet. Weitere Teile dieses Ammoniummolybdates wurden aus stark ammoniakalischer Lösung ein-

[1]) W. Spengler, diese Ztschrft. **114**, 398 (1938), Tabelle X. — [2]) Diese Ztschrft. **123**, 6 (1942). Vgl. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 53, 8. Aufl., S. 254 (1935).

mal umkrystallisiert. Nachdem etwas mehr als die Hälfte des Salzes[1]) auskrystallisiert war, wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen. Das nicht mehr nach Ammoniak riechende Salz wurde zum Reagens B verarbeitet. Die überschüssigen Salzanteile wurden in die Mutterlauge zurückgegeben, die nach Zugabe von etwa 20 *ccm* konz. Ammoniakwasser eingedampft wurde. Das noch etwas feuchte, stark nach Ammoniak riechende Salz wurde zur Herstellung des Reagenses C verwendet. In beiden Fällen löste sich das Ammoniummolybdat in Wasser rasch und vollständig auf. Nun wurde eine entsprechende Menge wie für B und C diesmal in Wasser gelöst, was leicht geschah, und einmal umkrystallisiert. Die auskrystallisierten Anteile sowie das aus der eingedampften Mutterlauge erhaltene Salz lösten sich in Wasser nur unvollständig auf. Die daraus (ohne zu filtrieren) hergestellten Reagenzien D und E zeigten ebenfalls stärkere Trübungen. Dem Reagens A entsprechend wurde aus einer anderen Probe Ammoniummolybdat von Riedel-de Haën noch ein Reagens F hergestellt. Wie bereits erwähnt, wurde späterhin noch eine Probe derselben Firma aus dem Jahre 1934 aufgefunden, die alsdann zum Reagens G verarbeitet wurde. Endlich wurde ein Reagens H aus Molybdänsäure hergestellt, die durch Lösen mit wäßrigem Ammoniak in Ammoniummolybdat übergeführt worden war.

Die Ergebnisse der Versuche mit den Reagenzien A—F, die in Tab. V (S. 251) zusammengestellt sind, konnten den Anschein erwecken, als ob tatsächlich ein Einfluß der Beschaffenheit des Ammoniummolybdates vorhanden sei, vollends als die ersten Versuche mit Reagens G (Bearbeiter 4) auf Anhieb normale und gewichtsbeständige Auswagen lieferten[2]). Dem stand zunächst schon entgegen, daß dann die Abweichungen von den Normalwerten für jedes Reagens unter sich gleich sein und von den verschiedenen Bearbeitern übereinstimmend gefunden werden mußten, was nicht der Fall war. Ferner hätten die Niederschläge stets beim Nachevakuieren gewichtsbeständig sein müssen. Auch das war vielfach nicht der Fall. Ausschlaggebend aber ist, daß weitere Bearbeiter auch mit Reagens G höhere, wechselnde und nicht immer gewichtsbeständige Auswagen erhielten (Tabelle VI, S. 252), während der Bearbeiter 4 auch mit den anderen Reagenzien Auswagen erhielt, die den normalen Werten schon recht nahe kamen und für die Praxis brauchbar waren (Tabelle VII, S. 253). Sie waren aber beim Nachevakuieren auch noch nicht gewichtsbeständig. Die Vorbehandlung des Ammoniummolybdates konnte daher keine nennenswerte Rolle spielen, und es mußte ein anderer Grund

[1]) Angewendet wurden 300 *g*; davon wurden je 150 *g* für Reagens B und C verbraucht. Dasselbe gilt für D und E. — [2]) Das Ammoniummolybdat von 1934 hatte seinerzeit ohne weiteres normale Werte geliefert. Die Möglichkeit einer Veränderung dieser Ware konnte als nicht gegeben angesehen werden.

vorliegen, welcher zu den ungleichmäßigen Erhöhungen der Ergebnisse führte. Beachtlich mußte erscheinen, daß man offenbar durch gleichmäßiges Arbeiten beim Waschen mit Ammoniumnitrat und beim Acetonieren unter geeigneten Bedingungen, wobei die Schärfe und die Dauer des Absaugens wohl eine erhebliche Rolle spielt, zum Ziel kommen konnte.

Tabelle V.

Fällungen mit den Reagenzien A—F*).

Einwagen: Je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.

Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Reagens	Bearbeiter	1 Std. evakuiert: Auswage *g*	berechnet für: Mole H_2O	P_2O_5 %	Noch 1 Std. nachevakuiert: Auswage *g*	berechnet für: Mole H_2O	P_2O_5 %	Differenz Mole H_2O
A	2	0,8022	42	52,18	—			—
	5	0,7965	36	52,14	—			—
	5	0,7979	37	52,17	—			—
	5	0,7962	35	52,17	0,7941	33	52,14	2
	8	0,7968	36	52,16	—			—
	8	0,7982	38	52,14	—			—
	8	0,7995 **)	39	52,17	0,7992	39	52,15	0
	8	0,7974	37	52,14	0,7974	37	52,14	0
	9	0,7956	34	52,18	0,7932	32	52,14	2
B	2	0,7950	34	52,15	0,7936	32	52,16	2
	4	0,7925	31	52,14	0,7892	27	52,14	4
	5	0,7946	33	52,18	0,7908	29	52,14	4
	8	0,7931	32	52,13	0,7918	30	52,15	2
	8	0,7938	33	52,12	0,7926	31	52,15	2
	9	0,7980	37	52,18	0,7980	37	52,18	0
C	2	0,7939	33	52,13	0,7925	31	52,14	2
	4	0,7921	30	52,17	0,7889	26	52,18	4
	5	0,7948	34	52,13	0,7918	30	52,15	4
	8	0,8014	41	52,19	0,7956	34	52,18	7
	8	0,8005	40	52,18	0,7930	31	52,18	9
	9	0,7991	39	52,14	0,7991	39	52,14	0
D	9	0,8008	41	52,15	0,8008	41	52,15	0
E	9	0,7998	40	52,14	0,7924	31	52,14	9
F	8	0,7973	37	52,13	0,7973	37	52,13	0
	8	0,7970	36	52,17	0,7968	36	52,16	0
	9	0,8010	41	52,16	0,8010	41	52,16	0

*) Über die Herstellung wird im Text berichtet. — **) Mit Wasserstrahlpumpe evakuiert, sonst mit Ölpumpe.

Bevor dieser Umstand auf seine ausschlaggebende Bedeutung geprüft wurde, blieb, nachdem nun im übrigen alle erdenklichen Möglichkeiten in

Betracht gezogen und untersucht worden waren, noch übrig, die Frage der Größe des luftverdünnten Raumes einer weiteren Untersuchung zu unterziehen. In den „Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel“[1]) ist davon die Rede, daß man mehrere Tiegel zusammen in einem Exsiccator evakuieren kann, daß es jedoch zu empfehlen ist, einen „Gerhardt-Apparat“ zu benutzen, bei dem jeder einzelne Tiegel unter einer kleinen Glaskappe für sich evakuiert und beliebig hineingesetzt oder herausgenommen werden kann, ohne das Vakuum für die anderen Tiegel unterbrechen zu müssen. Wir hatten zwar früher festgestellt, daß man nicht zum Ziele kommt, wenn man eine größere Anzahl Tiegel in einen großen Exsiccator stellt, auch wenn man die Luftverdünnung genügend weit treiben kann. Deshalb wurde auch bestimmt, daß höchstens 3 Tiegel zusammen in einen entsprechend kleinen Exsiccator gestellt werden dürfen. Während unsere früheren Versuche nur mit einem Gerhardt-Apparat ausgeführt worden waren, wurden für Serienanalysen später auch noch kleine Exsiccatoren für je 3 Tiegel zu Batterien zusammengestellt. Offensichtliche Nachteile waren dabei bisher nicht eingetreten. Der Gerhardtapparat war in letzter Zeit außer Betrieb und wurde auch für die soeben beschriebenen Versuche nicht verwendet. Er wurde erst jetzt wieder benutzt. Die Ergebnisse erfuhren dadurch jedoch keine Veränderung gegenüber denen, welche mit den kleinen Exsiccatoren erhalten worden waren.

Tabelle VI.

Fällungen mit einem Reagens, das aus Ammoniummolybdat von Riedel-de Haën aus dem Jahr 1934 hergestellt wurde (Reagens G).
Einwagen: Je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Sollwert: 52,157 % P_2O_5.

Bearbeiter	1 Stunde evakuiert	berechnet für		Noch 1 Stunde nachevakuiert	berechnet für		Differenz
	Auswage *g*	Mole H_2O	P_2O_5 %	Auswage *g*	Mole H_2O	P_2O_5 %	Mole H_2O
4	0,7920	30	52,17	0,7921	30	52,17	0
4	0,7918	30	52,15	—	—	- -	—
5	0,7980	37	52,18	0,7972	36	52,18	1
5	0,8012	41	52,17	0,8004	40	52,17	1
5	0,8002*)	40	52,16	0,7973	36	52,19	4
5	0,7998*)	40	52,14	0,7968	36	52,16	4
6	0,7965	36	52,14	0,7954	34	52,17	2
7	0,7957	35	52,14	0,7953	34	52,17	1
7	0,7958	35	52,15	0,7948	34	52,13	1

*) Schärfer abgesaugt.

[1]) a. a. O., S. 24.

Tabelle VII.

Weitere Fällungen mit verschiedenen Reagenzien, ausgeführt durch Bearbeiter 4.

Einwagen: Je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Reagens	1 Stunde evakuiert			Noch 1/2 Stunde nachevakuiert			Differenz
	Auswage	berechnet für		Auswage	berechnet für		
		Mole H_2O	P_2O_5 %		Mole H_2O	P_2O_5 %	Mole H_2O
	g			*g*			
A	0,7918	30	52,15	0,7896	27	52,17	3
B	0,7925	30 31	52,20 52,15	0,7892	27	52,14	4
B	0,7906	30 28	52,07 52,18	0,7887	26	52,16	2
C	0,7921	30	52,17	0,7889	26	52,18	4
D	0,7912	30 29	52,11 52,17	0,7895	27	52,16	2
F	(0,7987)	(38)	52,17	(0,7969)	(36)	52,16	2
G	0,7920 *)	30	52,17	0,7921	30	52,17	0
G	0,7918	30	52,15	—	—	—	—
G	0,7934	30 32	52,26 52,15	0,7925	30 31	52,20 52,15	— 1

*) 1 Stde. nachevakuiert.

Jetzt konnte der Grund für die Abweichungen nur noch in der Art der Behandlung der Niederschläge beim Waschen mit Ammoniumnitrat und nachher mit Aceton liegen. Es mußte eine scheinbare Kleinigkeit von Bedeutung sein. Da Bearbeiter 4 mit seinen Werten, die er bei einstündigem Evakuieren erhielt, den normalen Werten schon recht nahe kam, so mußte das auch den anderen Mitarbeitern möglich sein. Ein früherer Mitarbeiter (10), der die ersten Versuche mitbearbeitet und schon seit einigen Jahren in einer anderen Abteilung keine Phosphatanalysen mehr ausgeführt hatte, erhielt nun Ergebnisse, die zwar im Augenblick noch etwas mehr streuten als es früher der Fall war, die aber, wie Tabelle VIII (S. 254) zeigt, für die Praxis gut brauchbar sind. Die Werte sind für die drei oben erwähnten Möglichkeiten der Zusammensetzung der Niederschläge berechnet. Die in der letzten Spalte der Tabelle VIII aufgeführten Werte, die unter Zugrundelegung der Umrechnungszahl für 14,5 Mole $(NH_4)_2O$ und 30,5 Mole H_2O im Ammoniumphosphormolybdat berechnet wurden, ergaben im Durchschnitt 52,04% P_2O_5 für das Monokaliumphosphat von Riedel-de Haën und 52,05% P_2O_5 für das von Merck, wobei die eingeklammerten Werte nicht berücksichtigt wurden.

Eine Bestimmung des P_2O_5-Gehaltes durch Glühen des Niederschlags bei 420—440° C ergab ebenfalls 52,05% P_2O_5. Es wurde festgestellt, daß die wäßrige Lösung des Monokaliumphosphates eine geringe Menge weißer Flocken ausschied, was später durch leichtes Ansäuern der Lösungen verhindert wurde.

Tabelle VIII.

Fällungen mit Reagens A, ausgeführt durch Bearbeiter 10.
Einwagen: Je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Sollwert: 52,157% P_2O_5.

Herkunft des Phosphates	Auswage *g*	Berechnet für 30 Mole H_2O	31 Mole H_2O	31 Mole H_2O + 1 weiteres Mol NH_3
	Fällung nach 2 Stunden filtriert			
R	0,7926 *)	52,21	**52,15**	52,10
R	0,7923 *)	52,19	52,13	52,08
M	0,7932 *)	52,24	52,19	52,14
M	0,7918 *)	**52,15**	52,10	52,05
R	0,7906 **)	52,07	52,02	51,97
R	0,7908 **)	52,09	52,03	51,98
	Fällung nach Stehen über Nacht filtriert			
R	0,7904 *)	52,06	52,01	51,96
R	0,7915 *)	52,13	52,08	52,03
M	0,7920 *)	52,17	52,11	52,06
M	0,7960 *) †)	(52,43)	(52,37)	(52,32)
M	0,7953 *) †)	(52,32)	(52,33)	(52,28)
R	0,7932 **)	52,24	52,19	52,14
R	0,7912 **)	52,11	52,06	52,01
R	0,7925 **)	52,20	**52,15**	52,09
M	0,7942 **) †)	(52,31)	(52,26)	(52,21)
M	0,7910 **)	52,10	52,05	52,00
M	0,7910 **)	52,10	52,05	52,00

*) Mit Pipette des Bearbeiters 4. — **) Mit Pipette des Bearbeiters 5.
R = Monokaliumphosphat von Riedel-de Haën.
M = Monokaliumphosphat von Merck.
†) Der Niederschlag roch nach 1stündiger Evakuierung noch deutlich nach Aceton. Die drei Tiegel waren vermutlich zusammen in einem Exsiccator bei etwas geringerer Luftverdünnung. Bei früheren Trocknungsversuchen der Monokaliumphosphate bei 100° C ergab die Probe R nach 2 Stdn. einen Gewichtsverlust von 0,09%, nach 24 Stdn. 0,15%; bei Probe M waren die entsprechenden Zahlen 0,00% und 0,026%.

Nun wurden andere Mitarbeiter (Anfänger) bei der Ausführung der Analysen genau beobachtet. Dabei zeigte es sich, daß sie zum Teil die Niederschläge nicht kräftig aufwirbelten, daß sie nicht scharf bzw. lange genug absaugten, sowohl nach dem Waschen mit Ammoniumnitrat als

auch nach dem Waschen mit Aceton. Wurden die Niederschläge im letzten Fall richtig abgesaugt, so war schon jetzt fast kein Acetongeruch mehr wahrnehmbar. Es wurden dadurch zwar bessere Werte gefunden, doch waren sie immer noch zu hoch.

Ein Umstand war jetzt noch nicht berücksichtigt worden, der sich aber als ausschlaggebend erweisen sollte und der als die lange gesuchte Ursache der besprochenen Unstimmigkeiten anzusehen ist. Es handelt sich um das dekantierende Waschen der Niederschläge mit Ammoniumnitrat. Im soeben genannten Fall waren die Niederschläge entweder überhaupt nicht dekantierend gewaschen worden oder doch nur kurz. So wurde auch der einzige ausgefallene Wert des Bearbeiters 4 (siehe Tabelle VII, S. 253) mit einem besonders schnell laufenden Glasfiltertiegel erhalten. Nunmehr wurde dreimal dekantiert, wobei die Niederschläge mit Ammoniumnitratlösung gut durchgeschüttelt wurden und jeweils 1—2 Min. darin verblieben. So wurde z. B. dann erreicht, daß 4 Auswagen von 2 Bearbeitern sofort dem theoretischen Wert recht nahe kamen, beim Nachevakuieren nahezu gewichtsbeständig waren und unter sich auf 0,4 *mg* übereinstimmten. Unter sonst verschiedenen Bedingungen, von denen im vorausgegangenen festgestellt wurde, daß sie praktisch ohne Einfluß auf die Ergebnisse sind, wurden jetzt von einer Reihe von Mitarbeitern Bestimmungen in dieser Weise ausgeführt, die zum erwünschten Ziele führten. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX (S. 256) aufgeführt.

Daraus geht nun hervor, daß das Ammoniumphosphormolybdat in der schwach salpetersauren und ziemlich dünnen Ammoniumnitratlösung eine gewisse Umbildung erfahren muß, wenn es aus der stark sauren, Molybdat und Sulfat in größeren Mengen enthaltenden Lösung nach der Fällung entfernt wird. Bei einem so großen und kompliziert zusammengesetzten Molekül, das außerdem schon beim einfachen Waschen mit Aceton solches in verhältnismäßig fester Bindung anlagert, wird dieses Verhalten verständlich. Auch Alkohol wird offenbar in ähnlicher Weise angelagert. Es wurde von uns versucht, das Aceton durch Alkohol zu ersetzen. So wurden die Niederschläge mit konz. und mit 50%igem Alkohol gewaschen, zum Teil auch mit Äther nachgewaschen. Die Ergebnisse waren wieder entsprechend hoch. Beim Nachevakuieren blieben die Niederschläge zum Teil gewichtsbeständig, zum Teil wurden sie leichter. Sie verhielten sich weitgehend so wie die acetonierten, und es scheint, daß auch bei Alkohol 5 Mole angelagert werden. Die Angelegenheit wurde nicht weiter verfolgt, da man sich unter diesen Umständen keine Vorteile von einem etwaigen Ersatz des Acetons durch Alkohol versprechen konnte.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden auch Erhitzungsversuche angestellt. Die Glühverluste wurden unter Messung der Temperaturen im Röhrenofen bestimmt, wobei die Niederschläge in Porzellanschiffchen auf 420—440° C erhitzt wurden. Dabei ließ sich der stahlblaue Rückstand

leicht zur Gewichtsbeständigkeit bringen. Ihm kommt nach unseren Befunden, die mit dem Ergebnis von L. Gisiger[1]) vollkommen übereinstimmen, die Zusammensetzung $4\,P_2O_5 . 105\,MoO_3$ zu. Das Glühen der Niederschläge, die man für diesen Zweck durch einen Porzellanfiltertiegel filtrieren kann, ist natürlich unabhängig von dem Gehalt des acetonierten Niederschlags an Wasser, Ammoniak und Aceton. Diesem Vorteil steht gegenüber, daß das Verhältnis P_2O_5:Wägekörper etwas höher ist als beim Trocknen der Niederschläge und daß man unter Temperaturkontrolle glühen muß. In unserem Fall bestand aber noch eine erwünschte Möglichkeit, den tatsächlichen P_2O_5-Gehalt des Monokaliumphosphates zu kontrollieren, von dem anzunehmen war, daß ihm geringe Mengen Feuchtigkeit und sonstige Spuren von Verunreinigungen anhafteten, so daß der

Tabelle IX.

Fällungen, die genügend lange dekantiert wurden.
Einwagen: Je 0,05 *g* KH_2PO_4*), bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Berechneter Wert: 52,157% P_2O_5.
Gefunden als $4\,P_2O_5 . 105\,MoO_3$: ⌀ 52,21% P_2O_5.

Bearbeiter	Behandlung der Fällungen	1 Stunde evakuiert		1 Stunde nachevakuiert	
		Auswage *g*	P_2O_5 %	Auswage *g*	P_2O_5 %
2	B I	0,7950	52,26	0,7936	52,17
2	C I	0,7939	52,19	0,7925	52,09
4	E II	0,7940	52,19	0,7922	52,07
4	E II	0,7934	52,15	—	—
4	G I	0,7926	52,10	—	—
4	H I	0,7946	52,23	0,7919	52,05
5	C I	0,7948	52,24	0,7931	52,13
6	A I	0,7940	52,19	0,7923	52,08
6	A I	0,7939	52,19	0,7934	52,15
6	A I	0,7947	52,24	0,7942	52,21
6	A I	0,7917	52,04	0,7914	52,02
6	C III	0,7932	52,14	0,7944	52,22
7	A I	0,7942	52,21	0,7929	52,12
7	A I	0,7944	52,22	0,7924	52,09
7	A II	0,7934	52,15	0,7904	51,96
11	D II	0,7934	52,15	0,7906	51,97
13	B II	0,7943	52,21	0,7931	52,13
13	H II	0,7960	52,33	0,7940	52,19
			⌀ 52,19		⌀ 52,10

*) Von Riedel-de Haën. — In Spalte 2 bedeuten: A, B: Die verschiedenen Fällungsreagenzien; I: Evakuierung durch Wasserstrahlpumpe; II: Evakuierung im Exsiccator durch Ölpumpe; III: Evakuierung im Gerhardt-Apparat durch Ölpumpe.

[1]) a. a. O.

theoretische Wert von 52,157% P_2O_5 nicht ganz erreicht war. Es ergab sich im Durchschnitt ein Gehalt von 52,21% P_2O_5[1]). Damit stehen die Werte, welche mit der neuesten Umrechnungszahl 0,032866 (log: 51675) erhalten wurden, in gutem Einklang. Zugleich aber ist damit gezeigt, daß das Monokaliumphosphat entgegen allen anderen Anschauungen als Standardsubstanz sehr wohl geeignet ist, denn nicht dieses Salz, sondern Fehler in der Arbeitsweise waren schuld daran, wenn die Ergebnisse mehr oder weniger zu hoch ausfielen.

Zusammenfassung.

Die neuen Untersuchungen haben folgendes ergeben:

1. Die Ergebnisse der Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdatmethode sind in engeren Grenzen von der Luftverdünnung beim Evakuieren abhängiger, als bisher angenommen wurde. Diese Grenzen sind aber noch weit genug, um ohne Schwierigkeiten arbeiten zu können. Bei Luftverdünnungen von etwa 15—20 *mm* Hg, wie sie bei gut ziehenden Wasserstrahlpumpen bequem zu erreichen sind, erhält man bei Beachtung der sonstigen Bedingungen normale Niederschläge. Diese enthalten im übrigen entgegen früherer Annahme 5 Moleküle Aceton und dafür entsprechend weniger Wasser. Außerdem enthalten die Niederschläge im Gegensatz zu früher 1 Mol NH_3 mehr, so daß folgende Formulierung unseren Ergebnissen am besten gerecht wird:

$$[(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3]_8 . [NH_4HMoO_4 . H_2MoO_4]_4 . (NH_4HMoO_4) . 24\,H_2O . 5\underset{\text{(Aceton)}}{C_3H_6O}$$

2. Man kann die gewünschte Luftverdünnung auch mit einer Ölpumpe anstatt mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugen, doch scheinen sich die Grenzen um eine Kleinigkeit zu verschieben. Bei der Kompliziertheit des Niederschlags und bei dessen hohem Wassergehalt scheint die geringe Wasserdampfspannung bei Verwendung einer Wasserstrahlpumpe auf das Gleichgewicht bzw. die Beständigkeit des Niederschlags von Einfluß zu sein.

3. Weitgehende Unterschiede in den Fällungsbedingungen, wechselnde Auslaufgeschwindigkeiten der Pipetten, mit denen das Fällungsreagens zugegeben wird, unter 5 Sek., Herkunft und Vorbehandlung des für das Fällungsreagens verwendeten Ammoniummolybdates und schließlich das gleichzeitige Evakuieren bis zu 3 Tiegeln in einem nicht zu großen Exsiccator haben auf die Bildung der Niederschläge keinen nennenswerten Einfluß.

4. Die Ursache für das Auftreten der genannten Schwierigkeiten wurde in der Behandlung der Niederschläge beim Waschen mit Ammoniumnitratlösung gefunden. Wenn auch das gründliche Aufwirbeln

[1]) Einzelwerte: 52,28%; 52,19%; 52,22%; 52,21%; 52,13%.

und zum Schluß scharfe Absaugen beim Waschen mit Ammoniumnitratlösung und mit Aceton wichtig ist, so ist doch das ausreichende Dekantieren mit Ammoniumnitratlösung Bedingung. Die Niederschläge erfahren in dieser Lösung offenbar eine gewisse Umwandlung und Stabilisierung, die nicht augenblicklich erfolgt, sondern kurze Zeit beansprucht. Bei den früheren Versuchen wurde diese Bedingung unbewußt eingehalten.

5. Die Ergebnisse, die beim Erhitzen der Niederschläge auf 420 bis 440° C erhalten wurden, bestätigen gegenseitig die praktisch formelrichtige Zusammensetzung des Monokaliumphosphates und die Zusammensetzung des stahlblauen Glührückstandes, wie auch die Eignung dieses Verfahrens zur Phosphorsäurebestimmung, wie es anderen Ortes angewendet wird.

6. Beachtenswert ist, daß offenbar auch Alkohol in ähnlicher Weise wie Aceton angelagert wird.

Neufassung der Arbeitsvorschrift[1]).

Der klaren, zur Analyse fertigen Lösung entnimmt man mit einer amtlich (P.T.R.) geeichten Pipette 10 *ccm*, welche man vorschriftsmäßig in einen 250—300 *ccm*-Weithals-Erlenmeyerkolben einfließen läßt, indem man die Pipette senkrecht und frei hält und sie nach einer Wartezeit von 15 Sek. nach dem Auslaufen unter Berühren der Gefäßwand mit der Spitze entfernt. Dazu gibt man 40 *ccm* schwefelsäurehaltige Salpetersäure[1]), mischt die Lösungen durch Umschwenken, erhitzt dann auf dem Drahtnetz bis zum Blasenwerfen und schwenkt nach dem Entfernen des Glases vom Drahtnetz zum Ausgleich von Überhitzungen der Glaswände einigemal kräftig um, da sonst leicht geringe Mengen des Niederschlags sich an den überhitzten Stellen festsetzen können oder sich Molybdänsäure dort abscheiden kann. Nun[2]) gießt man 50 *ccm* Sulfat-Molybdän-Reagens[3]) rasch und ohne die Glaswände zu bespülen in die heiße Lösung. Dies geschieht am besten mit Hilfe einer 50 *ccm*-Pipette mit abgesprengter Spitze, deren Auslaufzeit etwa 2—2½ Sek., jedenfalls nicht mehr als 5 Sek. betragen soll, indem man ihren Auslauf 1—2 *cm* über die Flüssigkeitsoberfläche hält. Sofort nach dem Auslaufen der Pipette schwenkt man den Erlenmeyerkolben einigemal um. Sobald sich der größte Teil des Niederschlags abgesetzt hat, was längstens nach 5 Minuten der Fall ist, schwenkt man nochmals 20—30 Sek. lang tüchtig um. Nach mindestens 3—4 Stdn.[4]) (am besten fällt man abends und filtriert am anderen Morgen) filtriert man den Niederschlag in einen trockenen Jenaer Glasfiltertiegel

---

[1]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 336 (1937). — Die Angaben über den Aufschluß der Rohphosphate und die Herstellung der Reagenzien bleiben unverändert. — [2]) Am besten nach 1—5 Min. — [3]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 337 (1937). — [4]) Bei reinen Salzlösungen, wie z. B. Lösungen von Monokaliumphosphat, kann schon nach ½ und 1 Stde. filtriert werden.

1 G 4[1]) (der anfangs eine Durchlaufszeit von höchstens 1 Min. für 50 *ccm* haben soll). Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgegossen und durchgelaufen ist, wäscht man den Niederschlag noch 2—3mal dekantierend mit der schwach salpetersauren 2%igen Ammoniumnitratlösung[2]), wobei nach jeweils kräftigem Durchschütteln 1—2 Min. gewartet wird, bevor man die überstehende Flüssigkeit in den Glasfiltertiegel gießt. Schließlich spült man auch den Niederschlag in den Tiegel, wobei man jetzt noch leicht anhaftende Reste desselben mit Hilfe eines Gummiwischers entfernt, und füllt ihn unter kräftigem Aufwirbeln des Niederschlags noch zweimal auf. Alsdann wird scharf abgesaugt, bis die dabei auftretenden Flüssigkeitsnebel verschwunden sind. Man kann mehrere Tiegel in einem bedeckten Gefäß ansammeln und sie dann gleich nacheinander acetonieren, indem man den Tiegel unter vorsichtigem, aber kräftigem Aufwirbeln des Niederschlags einmal ganz und zweimal mindestens halb mit Aceton füllt und jedesmal wieder absaugen läßt, ohne zunächst den Niederschlag fest zusammenpressen zu lassen. Das geschieht erst zuletzt, indem scharf abgesaugt wird. Der Niederschlag darf dann kaum mehr nach Aceton riechen. Man wischt den Tiegel außen und den Innenrand unter dem Filter mit einem Tuch gut ab und evakuiert alsdann 1 Stde. lang bei 15—20 *mm* Hg. Danach ist der Tiegel möglichst bald zu wägen und bis dahin in einen Exsiccator zu stellen.

Das Trocknen der Tiegel kann in einem kleinen Vakuumexsiccator vorgenommen werden, welcher jedoch nicht mehr als 3 Tiegel aufnehmen soll. Es können auch mehrere solcher Exsiccatoren zu einer Batterie vereinigt werden. Sehr praktisch sind die Evakuierungsapparate, welche die Firma Gerhardt in Bonn herstellt, die so eingerichtet sind, daß über jeden Tiegel einzeln eine kleine Glaskappe gesetzt werden kann, die sich sowohl mit der Pumpe und dem gemeinsamen Manometer als auch mit der Außenluft verbinden läßt. Bei der Evakuierung muß der Trocknungsraum dauernd an die Pumpe angeschlossen sein. Die Niederschläge dürfen

[1]) Die Trocknung geschah bisher durch zweimaliges Behandeln des Tiegels mit Aceton und ½stündiges Verweilen im Vakuum. Man kommt jedoch zum gleichen Ergebnis, wenn man die gut gereinigten und durchgespülten Tiegel im Trockenschrank trocknet und sie bis zur weiteren Verwendung im Exsiccator aufbewahrt. Das bedeutet eine erhebliche Vereinfachung und auch Ersparnis von Aceton. Im übrigen ist gerade auf die gute Reinigung der Tiegel besonderer Wert zu legen. Mit der Zeit laufen die Tiegel erheblich langsamer. Man kann sie dann mit starker Natronlauge behandeln, gegebenenfalls auch die Oberflächen der Glasfilter mechanisch reinigen. Sonst hat — auch beim gewöhnlichen Reinigen, bei welchem die Reste der gelben Niederschläge mit Ammoniak herausgelöst werden — nach der alkalischen Behandlung ein kräftiges Durchspülen mit heißem Wasser, dann mit Salpetersäure und schließlich nochmals mit heißem Wasser zu erfolgen, so daß man sicher sein kann, daß die Tiegel dann gewichtsbeständig sind. — [2]) Siehe diese Ztschrft. **110, 338 (1937).**

beim Wägen nicht mehr nach Aceton riechen. Im Zweifelsfall ist die Trocknung fortzusetzen. Eine wesentliche Gewichtsveränderung darf dabei nicht auftreten, sonst ist die Analyse zu verwerfen.

Allgemeine Umrechnungszahl: 0,032866 (log: 51675).

Umrechnungszahl für Rohphosphat: 0,032648 (log: 51386).

Umrechnungszahl für Gesamt-P_2O_5 in Rhenania-Phosphat: 0,032702 (log: 51457).

Indirekte Analyse organischer Gemische durch Verbrennung mit besonderer Anwendung auf pflanzenchemische und tierphysiologisch-chemische Fragen.

Von

Dr. **Paul Fuchs**, Böhlitz-Ehrenberg/Leipzig.

Staatl. Versuchs- und Forschungsanstalt für Tierernährung, Leipzig-Möckern.

[Eingegangen am 19. Mai 1942.]

A. Vorbemerkungen.

Bei den nachfolgend mitgeteilten neuen Anwendungen der indirekten Analysenmethode auf die Gebiete der Pflanzenchemie und tierphysiologischen Chemie handelt es sich um das Problem der Bestimmung von Lignin in verholztem Pflanzenmaterial und um den Fett-Kohlenhydratumsatz im Tierkörper, dessen analytische Untersuchung bezüglich der Zersetzung dieser Stoffgruppen bereits kurz als Sonderfall der indirekten Analyse charakterisiert wurde[1]). Die vorliegenden, damals in Aussicht gestellten ausführlicheren Mitteilungen gehen auf besondere Fragen bei der Behandlung der Zersetzung und ferner auf den Aufbau der beiden genannten Stoffgruppen während der Lebensvorgänge ein. Während die Beispiele selbst den Bereich der indirekten Methodik erweitern, beweist die Verschiedenartigkeit der hier auftretenden Anwendungen erneut die Zweckmäßigkeit des in der oben genannten Abhandlung eingeführten Leitprinzipes: die Proportionalitätsfaktoren der Berechnungsgleichungen als die je 1 *g* der gesuchten Stoffe entsprechende Anzahl von Einheiten der gemessenen Eigenschaften aufzufassen.

Den behandelten analytischen Verfahren und Überlegungen ist gemeinsam, daß ihnen allen Verbrennungsvorgänge zugrunde liegen oder physiologische Reaktionsfolgen, die wenigstens summarisch als solche aufgefaßt werden können. Verschiedentlich wird dabei von empirischen Proportionalitätsfaktoren Gebrauch gemacht, und es kann bei dieser Ge-

[1]) P. Fuchs, Angew. Chem. **54**, 512 (1941).

legenheit darauf hingewiesen werden, daß die künftige experimentelle Entwicklung der indirekten Analyse zwei- und vor allem dreikomponentiger Gemische die zunehmend bedeutsame Rolle erweisen wird, welche empirischen Faktoren zukommt. Das gilt nicht nur hinsichtlich solcher Fälle, in denen die zugrunde liegenden Reaktionen nicht stöchiometrisch verlaufen[1]) oder wo physikalisch-chemische Operationen, wie fraktionierte Destillation, Ausschüttelung u. a. herangezogen werden[2]), sondern allgemein, weil auf diese Weise der Einfluß der bei der indirekten Analyse besonders stark ins Gewicht fallenden Bestimmungsfehler am einfachsten eingeschränkt werden kann. Das a. a. O. begründete Einheitsverfahren stellt ein alle analytischen Möglichkeiten umfassendes dar und ist in dieser für die Praxis entscheidenden Hinsicht durch andere Verfahren nicht zu ersetzen, denen stets nur begrenzte Anwendbarkeit zukommen kann.

B. Analyse und Rechnung.

I. Zweikomponentige Gemische.

Für die indirekte Verbrennungsanalyse kommen die Berechnungsgleichungen der „indirekten einfachen Gewichtsanalyse"

$$x = \frac{n}{n-m}\, g_1 - \frac{1}{n-m}\, g_2 \text{ Gramm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$y = \frac{1}{n-m}\, g_2 - \frac{m}{n-m}\, g_1 \text{ Gramm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und der „indirekten Doppel-Gewichtsanalyse"

$$x = \frac{n}{kn-lm}\, g_2 - \frac{l}{kn-lm}\, g_3 \text{ Gramm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$y = \frac{k}{kn-lm}\, g_3 - \frac{m}{kn-lm}\, g_2 \text{ Gramm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

in Frage. (Die Bedeutung der Zeichen entspricht der a. a. O., S. 513—515 gebrauchten, wo die Gleichungen mit (3) und (4) bzw. (11) und (12) numeriert sind.)

Anwendungen:

1. Lignin-Kohlenhydratgemische.

Die Methoden zur Bestimmung des Lignins in verholzten Pflanzenteilen sind durchweg umständlich und zum Teil infolge Verwendung konz. Salzsäure[3]), [4]) auch ziemlich lästig auszuführen. Hier bietet in solchen Fällen, in denen es oft auch auf schnelle und bequeme Orientierung ankommt (z. B. bei Untersuchung von Futtermitteln), die indirekte Ana-

[1]) Vgl. demnächst in der Zeitschrift Bodenkunde und Pflanzenernährung erscheinende Ausführungen über indirekte Maltose-Glucosebestimmung. — [2]) Vgl. P. Fuchs, Angew. Chem. **54**, 515 (1941). — [3]) R. Willstätter und L. Zechmeister, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 2401 (1913); vgl. diese Ztschrft. **97**, 140 (1934). — [4]) I. D. Poppoff, Ztschrft. f. Tierernährg. u. Futtermittelkde. **1**, 245 (1938).

lyse durch Verbrennung die Möglichkeit wesentlicher Vereinfachung der Arbeit. Unterwirft man verholzte Pflanzenteile (nach dem Entfetten) der Hydrolyse mit verdünnten Säuren, z. B. 2,5%iger Salzsäure, so erhält man ein Produkt, das im wesentlichen neben Lignin nur noch Kohlenhydrate, nämlich Cellulose und einen kleinen Teil der im ursprünglichen Material vorhanden gewesenen Hemicellulose enthält. Als wahrscheinlichsten Wert für den Kohlenstoffgehalt des reinen Lignins kann man nach den Forschungen von K. Freudenberg[1]) 67,0% annehmen. Der Kohlenstoffgehalt der reinen Cellulose dagegen ist 44,4%; ebenso groß ist derjenige der einen Bestandteil der Hemicellulose bildenden Hexosane, während die in letzterer gleichfalls vorhandenen Pentosane 45,4% C enthalten. Als mittleren Wert für den in Frage kommenden Kohlenhydratanteil kann man auf Grund der obigen Angaben mit etwa 44,7% C rechnen, so daß ein beträchtlicher Unterschied im C-Gehalt der beiden Komponenten des Gemisches besteht. Es ergibt hiernach 1 *g* Lignin (X) bei der Verbrennung 2,4569 *g* CO_2 (= m), 1 *g* Kohlenhydrate (Y) 1,6392 *g* CO_2 (= n), und man erhält (unter obigen Voraussetzungen, d. h. bei einwandfrei verlaufener Hydrolyse) mit diesen Werten durch Einsetzen in die allgemeinen Gleichungen (1) und (2) die einfachen speziellen Berechnungsgleichungen.

$$\text{Lignin} = 1{,}2229\ g_2 - 2{,}0046\ g_1 \text{ Gramm} \quad . \ . \ . \quad (5),$$

$$\text{Kohlenhydrat} = 3{,}0046\ g_1 - 1{,}2229\ g_2 \text{ Gramm} \quad . \ . \ . \quad (6).$$

Als Wert g_1 ist das Gewicht der reinen organischen Substanzen, d. h. die um das Gewicht der Feuchtigkeit und der Asche verminderte Einwage einzusetzen; g_2 bedeutet die bei der Verbrennung des Gemisches entstandene und gewogene Gesamtmenge CO_2, die bei nennenswertem CO_2-Gehalt der Asche noch um diesen zu korrigieren wäre. Im allgemeinen dürfte eine derartige Korrektur aber kaum in Frage kommen. Wendet man die nasse Verbrennung mittels Chromschwefelsäure an, so entfällt die Notwendigkeit dieser Korrektur überhaupt. Beispiel: Weizenstroh. Einwage = 0,2500 *g* Hydrolysenrückstand (erhalten durch 2stündige Hydrolyse des Strohes, Auswaschen der Säure und des Hydrolysates und Trocknen) mit 4,41% Feuchtigkeit und 4,01% Asche; die reine organische Substanz beträgt also 0,2289 *g* = g_1. Die Verbrennung (mit Chromschwefelsäure) ergab g_2 = 0,4192 *g* CO_2 (Mittel aus zwei Bestimmungen), demnach

$$\text{Lignin} = 1{,}2229 \cdot 0{,}4192 - 2{,}0046 \cdot 0{,}2289 = 0{,}05379\ g.$$

Da der trockene Hydrolysenrückstand 54,83% des entfetteten Weizenstrohes (mit 91,29% Trockensubstanz) betrug, so berechnet sich der auf die Trockensubstanz des letzteren bezogene Ligningehalt zu 12,93%. Durch direkte Isolierung des Lignins aus dem Hydrolysenrückstand nach der

[1]) Tannin, Cellulose, Lignin, S. 118 (1933).

Methode von I. D. Poppoff[1]) mit $ZnCl_2$ enthaltender Salzsäure, wobei ein Lignin mit 66% C erhalten wird, wurden 12,56% gefunden (Mittel aus vier Bestimmungen); hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die Resultate nach Säuremethoden infolge geringer Löslichkeit des Lignins auch in verdünnten Säuren wahrscheinlich etwas zu niedrig ausfallen. Es sei nochmals betont, daß eine derartige indirekte Analyse nur dann zuverlässige Werte ergibt, wenn außer Lignin lediglich Stoffe vorliegen, deren C-Gehalt nahe gleich dem der Berechnung der Gleichungen zugrunde gelegten Wert von 44.7% ist, bzw. ein Gemisch von Stoffen mit diesem Durchschnittsgehalt, worüber man also Gewißheit haben muß. Hingegen ist das indirekte Verfahren zutreffenden Falles von besonderem Vorteil, da es ohne Trennung der Komponenten arbeitet und gerade bei den Trennungen das Lignin stets mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen wird. Unlösliche Huminsubstanzen oder andere von hohem C-Gehalt dürfen im Untersuchungsgemisch natürlich nicht zugegen sein, soweit sie nicht hydrolysierbar sind; ihre nachträgliche Bildung ist bei dem soeben geschilderten Verfahren nicht zu befürchten, da ja Humifizierung infolge Wegfalls der Behandlung mit starken Säuren hier nicht eintreten kann.

Das beschriebene Verfahren stellt einen bequemen Weg zur Kontrolle von Ligninbestimmungen dar, die nach anderen Methoden ausgeführt worden sind. Für Sonderfälle kommen unter Umständen auch andere Berechnungsgleichungen in Frage, die man nach den obigen Darlegungen leicht aufstellen kann.

2. Im Falle der Ligninbestimmung lag ein Gemisch vor, das sich wie ein reines mittels der „einfachen indirekten Gewichtsanalyse" behandeln ließ. Analytisch unreine Gemische dagegen, d. h. solche, deren Verunreinigungen nicht für sich bestimmt werden können, oder Fälle, bei denen die fraglichen Komponenten der Wägung aus anderen Gründen unzugänglich, z. B. Teile eines lebenden Organismus sind, werden nach den Formeln (3) und (4) unter Bestimmung von zwei Reaktionsteilnehmern (Umwandlungsprodukten) behandelt. Hierbei sind zwei verschiedene Möglichkeiten zu berücksichtigen:

a) Die (anorganischen) Verunreinigungen stören die Verbrennungsanalyse nicht (sie können sich im übrigen dabei aber beliebig verändern). Dann ist die Analyse am einfachsten durch Wägung der beiden Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O ausführbar.

b) Die Verunreinigung stört eine oder beide Bestimmungen, sie ist z. B. selbst Wasser, das sich nicht ohne weiteres von der Substanz bzw. von ihren Verbrennungsprodukten trennen läßt (wie beim Fett-Kohlenhydratumsatz). In solchen Fällen muß ein anderes, beiden Komponenten gemeinsames Reaktionsprodukt zur Bestimmung gelangen, z. B. Stick-

[1]) a. a. O.

stoff in freier oder gebundener Form (näheres hierüber siehe Abschnitt II, mehrkomponentige Gemische, S. 268), oder aber, da es für die Rechnung gleichgültig ist, ob man entstehende oder verschwindende Reaktionsteilnehmer heranzieht, der bei der Verbrennung verbrauchte Sauerstoff. Es ist also durchaus nicht immer nötig, wie von anderer Seite vorgeschlagen worden ist[1]), das Wasser als weitere Unbekannte in das Gleichungssystem einzubeziehen, indem man es als „organische Substanz ohne Kohlenstoff" betrachtet. Abgesehen von der damit verbundenen Vermehrung der Rechenarbeit würde auch diese Arbeitsweise bei tierphysiologischen Anwendungen aus besonderen Gründen nicht durchführbar sein. Auf die analytische Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs braucht hier nicht näher eingegangen zu werden; u. a. kann sie mittels der calorimetrischen Bombe im Anschluß an eine Bestimmung der Verbrennungswärme[2]), [3]) geschehen.

Der Fett-Kohlenhydrat-Umsatz im Tierkörper.

Der Fett-Kohlenhydrat-Umsatz mit seinen verschiedenen Fragestellungen wurde bisher, da er nicht als Sonderfall der indirekten Analyse erkannt worden war, fast ausschließlich mit Hilfe der Respirationsquotienten (Verhältnis des ausgeatmeten CO_2-Volumens zum gleichzeitig verbrauchten O_2-Volumen) behandelt. Da diese Größe in der Physiologie eine sehr wichtige Rolle spielt, weil sie bedeutsame Hinweise auf regelmäßigen oder unregelmäßigen Ablauf des Stoffwechsels bei Gesundheit oder Krankheit, Ruhe oder Arbeit zu geben vermag, so ist es verständlich, daß sie bisher die rechnerische Grundlage auch für den Fett-Kohlenhydrat-Umsatz bildete. Demgegenüber zeigen die folgenden Anwendungen der indirekten Methodik, daß der Respirationsquotient für alle hier auftretenden Fragen nicht nur entbehrlich ist, sondern daß die betreffenden Berechnungen ohne ihn wesentlich einfacher und übersichtlicher ausgeführt werden können. Es kommt hier nicht auf das Verhältnis von CO_2 zu O_2 an, sondern auf deren absolute in Reaktion tretende Mengen.

a) Da es sich bei der Komponente „Fett" nicht um einheitliche Substanzen mit genau definierten Molekulargewichten handelt, so sind, wenn k und l die aus je 1 *g* „Fett" (X) bzw. Kohlenhydrat (Y) entstehenden Mengen CO_2, m und n die für die Verbrennung entsprechend verbrauchten Mengen O_2 bedeuten, die Werte k und m hier nicht theoretisch berechenbar, sondern müssen empirisch festgelegt werden. Nimmt man mit O. Kellner[4]) als empirische Durchschnittswerte für die Zusammen-

[1]) E. Benesch, Chem.-Ztg. **53**, 566 (1929); vgl. diese Ztschrft. **88**, 238 (1932). — [2]) W. Klein und Maria Steuber, Biochem. Ztschrft. **120**, 81 (1921). — [3]) W. Klein und Maria Steuber, Die gasanalytische Methodik des dynamischen Stoffwechsels, S. 43—47 (1925). — [4]) O. Kellner-G. Fingerling, Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, 9. Aufl., S. 76 (1920).

setzung tierischen Fettes 76,54% C, 12,01% H und 11,45% O an, so liefert 1 *g* Fett bei vollständiger Verbrennung im Körper 2,8216 *g* CO_2 (k), es verbraucht dafür 2,8854 *g* O_2 (m); für Stärke als einen Vertreter der Kohlenhydrate sind die entsprechenden (theoretisch berechneten) Werte 1.6382 *g* CO_2 (l) und 1,1842 *g* O_2 (n) je Gramm. Durch Einsetzen dieser Werte in die allgemeinen Gleichungen (3) und (4) ergeben sich die speziellen Berechnungsgleichungen

$$\text{zersetztes Fett } x = 1{,}1824\ g_3 - 0{,}8547\ g_2 \text{ Gramm} \quad . \quad (7),$$

$$\text{zersetztes Kohlenhydrat } y = 2{,}0825\ g_2 - 2{,}0365\ g_3 \text{ Gramm} \quad . \quad (8),$$

welche die Resultate direkt aus den beobachteten Größen der CO_2-Produktion (g_2) und des O_2-Verzehrs (g_3) liefern (beide in der üblichen Weise berechnet, indem von dem gesamten Atmungs-Kohlendioxyd und dem gesamten Atmungs-Sauerstoff die auf die Eiweißverbrennung entfallenden Anteile abgezogen werden). Auf dem Umwege über die respiratorischen Quotienten mußte für jeden Einzelfall eine besondere Gleichung aufgestellt werden, aus welcher zunächst der den gesuchten Fett- und Kohlenhydratmengen entsprechende Sauerstoffverbrauch und aus diesem schließlich die ersteren selbst berechnet wurden.

b) Eine weitere Vereinfachung der Rechnung gestatten die Gleichungen (3) und (4), wenn man CO_2-Produktion und O_2-Verzehr nicht gewichtsmäßig, sondern volumenmäßig ausdrückt. Die Werte k, l, m, n bedeuten dann die je 1 *g* Fett bzw. Kohlenhydrat entsprechenden Volumina CO_2 und O_2; an Stelle der Gewichtsmengen g_2 und g_3 treten als Bestimmungsgrößen die im Versuch tatsächlich gemessenen CO_2- und O_2-Volumina v_2 und v_3. Da nun für Kohlenhydrate bekanntlich das Volumen des zu ihrer Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs gleich dem Volumen des entstehenden Kohlendioxyds ist, so wird in der hier befolgten Bezeichnungsweise n = l. Auf Grund dieser Beziehung nehmen die Grundgleichungen (3) und (4) die Formen an

$$x = \frac{1}{k - m} v_2 - \frac{1}{k - m} v_3 = \frac{1}{k - m} (v_2 - v_3) \quad . \quad . \quad . \quad (9),$$

$$y = \frac{k}{l\,(k - m)} v_3 - \frac{m}{l\,(k - m)} v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10).$$

Nach O. Kellner[1]) werden bei der vollständigen Verbrennung von 1 *g* Fett im Körper 2,0192 *l* O_2 verbraucht (m) und dafür 1,4273 *l* CO_2 ausgeschieden (k). Die entsprechenden Zahlen für 1 *g* Stärke sind je 0,8287 *l* O_2 und CO_2 (n und l). Damit ergeben sich aus (9) und (10) die besonders einfachen speziellen Berechnungsgleichungen

$$x = -1{,}6895\ (v_2 - v_3) \text{ Gramm zersetztes Fett} \quad . \quad . \quad (11),$$

$$y = 4{,}1166\ v_2 - 2{,}9099\ v_3 \text{ Gramm zersetztes Kohlenhydrat} \quad (12).$$

Für Fette und Kohlenhydrate, deren Zusammensetzung von den oben an-

[1]) a. a. O.

gegebenen abweicht, sind natürlich (wie bei allen sonstigen Anwendungen) die entsprechenden besonderen Zahlenwerte für k, l, m, n einzusetzen.

c) Mit Hilfe der Gleichung (11) kann man auch die öfters auftretende Aufgabe, gegebene Mengen der Atemgase O_2 und CO_2 auf Fett und Kohlenhydrat ohne Kenntnis der letzteren selbst zu verteilen, in einfachster Weise lösen. In einem von N. Zuntz und O. Hagemann[1]) berechneten Beispiel geschieht dies auf die alte Weise durch eine mittels der Respirationsquotienten aufgestellte besondere Gleichung. Die vorstehende Gleichung (11) aber braucht man nur etwas nach einem früher von mir angegebenen Verfahren[2]) umzuformen, um sogleich einen allgemeingültigen Ausdruck für den auf Fett entfallenden O_2-Anteil zu erhalten. Da nämlich 1 *g* Fett zur Oxydation 2,0192 *l* Sauerstoff benötigt, so hat man Gleichung (11) lediglich mit dem Faktor 2,0192 zu multiplizieren, um statt des Fettes die ihm entsprechenden Liter Sauerstoff zu erhalten. Die Gleichung nimmt dadurch die Form an

$$\text{Liter Sauerstoff für Fett} = -3{,}4112\ (v_2 - v_3) \quad . \quad . \quad (13).$$

(Drückt man v_2 und v_3 in Kubikzentimetern aus, so erhält man den Sauerstoff in Kubikzentimetern.) Im angeführten Falle betragen die zu verteilenden Gasmengen 2,3452 *ccm* O_2 und 2,2471 *ccm* CO_2, es wird also $v_2 - v_3 = 2{,}2471 - 2{,}3452 = -0{,}0981$, womit sich der auf Fett entfallende Anteil O_2 unmittelbar zu $-3{,}4112 \times -0{,}0981 = 0{,}3347$ *ccm* ergibt. Auch für die weitere Rechnung kommt man ohne den Respirationsquotienten des Fettes aus, den man früher hier wiederum benutzt hat. Der auf Kohlenhydrat entfallende Sauerstoff ergibt sich zu 2,3452 — 0,3347 = 2,0105 *ccm*, ebenso groß ist auch die ihm entsprechende CO_2-Menge, und daher folgen schließlich für die auf das Fett entfallende CO_2-Menge 2,2471 — 2,0105 = 0,2366 *ccm*. Auch hier kommen die Vorteile des neuen Verfahrens der Rechnung mit absoluten Mengen anstatt mit den Respirationsquotienten zur Geltung. In entsprechender Weise, d. h. auf dem Wege der Umformung der ursprünglichen Gleichungen durch Multiplikation mit den entsprechenden Faktoren, kann man auch beliebige andere, zum Fett und den Kohlenhydraten in bekannter Beziehung stehende Stoffe oder Größen direkt berechnen, z. B. den Kohlenstoff, die Verbrennungswärme usw.

d) Mit den bisherigen Anwendungen auf die Fett-Kohlenhydratzersetzung sind die Möglichkeiten der Grundgleichungen (3) und (4) aber nicht erschöpft. Vielmehr lassen sie sich, indem man den Faktoren k, l, m, n sinngemäß die Bedeutung der für den Aufbau von je 1 *g* der Kom-

[1]) Untersuchungen über den Stoffwechsel des Pferdes bei Ruhe und Arbeit, Neue Folge. Landwirtsch. Jahrb. **27**, Ergänzungsband III, S. 244 (1898). — [2]) P. Fuchs, Systematische indirekte Analyse, diese Ztschrft. **79**, 417 (1930).

ponenten benötigten Mengen C bzw. O beilegt. auch zur vereinfachten Berechnung des Ansatzes heranziehen. Da sowohl bei der Elementaranalyse als auch bei Respirationsversuchen der Kohlenstoff in Form von CO_2 erhalten wird, so wird zur weiteren Vereinfachung auch hier die letztere Form direkt benutzt, ohne wie üblich erst auf C umzurechnen.

Für den Aufbau von 1 *g* Körperfett werden (unter Zugrundelegung der von J. Paechtner[1]) angegebenen Zahlen) 2,7903 *g* CO_2 (k) und 0,1210 *g* O_2 (m), für 1 *g* Kohlenhydrat, z. B. in Form von Glucose, 1,4659 *g* CO_2 (l) und 0,5331 *g* O_2 (n) benötigt. Damit ergeben sich aus (3) und (4) die speziellen Berechnungsgleichungen

$$x = 0{,}4069\, g_2 - 1{,}1184\ g_3 \text{ Gramm Fett} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14),$$
$$y = 2{,}1287\, g_3 - 0{,}09232\, g_2 \text{ Gramm Glucose} \quad . \quad . \quad (15).$$

Für die Bestimmungsgrößen g_2 und g_3 sind in praktischen Fällen die nach einem Bilanzversuch für den Ansatz N-freier Substanzen zur Verfügung stehenden Gewichtsmengen CO_2 und O_2 einzusetzen. In einem solchen, von A. Scheunert, W. Klein und Maria Steuber[2]) mitgeteilten Versuch standen 117,7 *g* CO_2 und 59,6 *g* O_2 für den Ansatz zur Verfügung, so daß folgt

$x = 0{,}4069 \cdot 117{,}7 - 1{,}1184 \cdot 59{,}6 = -18{,}77$ *g* angesetztes Fett,
$y = 2{,}1287 \cdot 59{,}6 - 0.09232 \cdot 117{,}7 = 116{,}01$ *g* angesetzte Glucose.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Analyse haben in synthetischer Beziehung auch negativ sich ergebende Stoffmengen reale Bedeutung. Der negative Wert für Fett besagt, daß 18,77 *g* Körperfett zum Aufbau der 116,01 *g* Glucose herangezogen worden sind.

e) Ganz entsprechend läßt sich die von Paechtner[1]) für diesen Bilanzversuch erwogene Möglichkeit behandeln, daß der Aufbau der Glucose nicht unter Inanspruchnahme von Fett, sondern von resorbierten Fettsäuren, etwa Buttersäure, erfolgt sei. In diesem Falle sind auch die Faktoren k und m, d. h. die zum Aufbau von 1 *g* Buttersäure nötigen Mengen CO_2 und O_2, theoretisch berechenbar. Man findet $k = \frac{4\ CO_2}{C_4H_8O_2} = 1{,}9985$ und $m = \frac{O_2}{C_4H_8O_2} = 0{,}3634$. Mit diesen und den obigen Werten l und n für Glucose folgen die speziellen Berechnungsgleichungen

$$x = \quad 1{,}0008\, g_2 - 2{,}7518\, g_3 \text{ Gramm Buttersäure.} \quad (16).$$
$$y = -0{,}6882\, g_3 + 3{,}7516\, g_2 \text{ Gramm Glucose} \quad . \quad . \quad (17).$$

Auswertung mit $g_2 = 117{,}7$ *g* CO_2 und $g_3 = 59{,}6$ *g* O_2 ergibt -46.23 *g* Buttersäure und 143,33 *g* Glucose, so daß 46,23 *g* Buttersäure zum Ansatz von 143.33 *g* Glucose herangezogen worden wären.

---

[1]) Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere, herausgeg. von E. Mangold, IV, S. 204 u. 205 (1932). — [2]) Biochem. Ztschrft. **133**, 137, 172—174 (1922).

Man erkennt, in welcher einfachen und einheitlichen Weise sich auch verschiedenartigste Fragen des Stoffwechsels lediglich durch entsprechende Handhabung der Grundgleichungen (3) und (4) beantworten lassen.

II. Mehrkomponentige Gemische.

Von mehrkomponentigen Gemischen kommen für die indirekte Verbrennungsanalyse aus später zu erörternden Gründen nur drei- (ausnahmsweise vier-) komponentige in Frage. Aus den Verbrennungsformeln für die drei Stoffe X, Y, Z (oder empirisch, was gerade hier besonders wertvoll ist, vgl. Abschnitt A, „Vorbemerkungen") lassen sich die Proportionalitätsfaktoren der hier nötigen drei Bestimmungsgleichungen

$$x k_1 + y l_1 + z m_1 = g_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$
$$x k_2 + y l_2 + z m_2 = g_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$
$$x k_3 + y l_3 + z m_3 = g_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

gewinnen. Auf die Wiedergabe ihrer allgemeinen Lösungen kann hier verzichtet werden, da sie an anderer Stelle[1]) zu finden sind. Jedoch sind einige, die Ausführung derartiger Analysen betreffende Hinweise von Nutzen.

Liegt ein reines Gemisch von drei Stoffen vor, so kann auch hier an Stelle einer chemischen Umwandlung und Bestimmung von g_2 die Einwage $x + y + z = g_1$ treten, wodurch die erste Bestimmungsgleichung gewonnen ist, so daß nur zwei analytische Bestimmungen (z. B. von CO_2 und H_2O), auf gleiche Stoffmengen bezogen, auszuführen sind. Die Berechnung von x, y, z wird dann, da k_1, l_1, $m_1 = 1$ sind, besonders einfach.

Liegt dagegen der wichtigere Fall unreiner Gemische vor, so sind hier wiederum zwei Möglichkeiten zu unterscheiden.

1. Die Untersuchungssubstanz enthält Verunreinigungen, die sich an der Verbrennung in keiner störenden Weise beteiligen, z. B. indifferente anorganische Beimengungen, die aus irgend einem Grunde nicht für sich bestimmt werden können. Dann sind drei Messungen von chemischen Umwandlungsprodukten auszuführen, z. B. von Kohlendioxyd, Wasser und verbrauchtem Sauerstoff, und für die Berechnung auf gleiche Substanzmengen zu beziehen.

Besonderes Interesse gewinnt die indirekte Verbrennungsanalyse unreiner Gemische, wenn zwei oder drei der gesuchten Komponenten N-haltig sind, weil in solchen Fällen an Stelle der obigen O_2-Bestimmung die einfacher ausführbare N-Bestimmung treten kann, wobei eine gewichtsmäßige Berechnung der N-Menge aber unnötig ist. Erfolgt nämlich die Bestimmung durch Messung des bei der Verbrennung entwickelten Volumens elementaren Stickstoffes nach Dumas, so bedeuten die Proportionalitätsfaktoren k_3, l_3, m_3 am einfachsten die (auf Normalbedingungen reduzierte) Anzahl Kubikzentimeter Stickstoff, welche aus je 1 *g* der in Frage

[1]) P. Fuchs, Angew. Chem. **54**, 512 (1941).

kommenden Komponenten entwickelt werden; g_4 ist dann entsprechend das bei der Analyse gefundene Volumen Gesamt-N. Bei Überführung des Stickstoffs der Substanzen in $(NH_4)_2SO_4$ durch Verbrennung nach Kjeldahl und Titration des freigemachten Ammoniaks bedeuten k_3, l_3, m_3 ebenfalls sehr einfach die je 1 *g* der Komponenten entsprechende Anzahl Kubikzentimeter der verwendeten Titrierlösung, g_4 entsprechend das bei der Titration verbrauchte Gesamtvolumen Titrierlösung, stets natürlich auf eine bestimmte, im übrigen aber willkürlich festzusetzende Normalität berechnet. Die N-Bestimmung muß entweder mit der gleichen Menge der unreinen Substanz vorgenommen werden wie die beiden anderen Bestimmungen oder auf solche bezogen werden. Das Summengewicht g_1 der drei fraglichen reinen Komponenten selbst braucht jedoch nicht bekannt zu sein, da ja drei voneinander unabhängige chemische Bestimmungen ausgeführt werden, wie es nötig ist. In gleicher Weise wie N können selbstverständlich auch andere Elementarbestandteile der gesuchten Stoffe für die Bestimmung herangezogen werden, z. B. Cl, S, P u. a. Im ersten Falle würden dann k_3, l_3, m_3 die je 1 *g* der Komponenten entstehenden Gramm AgCl oder unter Umständen auch Kubikzentimeter 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung bedeuten, g_4 entsprechend die bei der Analyse erhaltene Gesamtmenge AgCl bzw. das verbrauchte Gesamtvolumen $AgNO_3$-Lösung.

2. Die Substanz enthält Stoffe, welche die Analyse nach obigem Verfahren hindern, z. B. Feuchtigkeit, die sich nicht störungslos entfernen läßt. In solchen Fällen ist die störende Substanz, z. B. das Wasser, als vierte Komponente des Gemisches zu behandeln und demgemäß eine vierte Messung auszuführen, als welche sehr einfach eine Einwage des feuchten Gemisches dient, auf die dann auch alle übrigen Bestimmungen umgerechnet werden müssen. Man hat dann (da k_1, l_1, m_1 und der noch hinzukommende Proportionalitätsfaktor n_1 alle $= 1$ sind) die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned} w + x + y + z &= g_1 \\ wk_2 + xl_2 + ym_2 + zn_2 &= g_2 \\ wk_3 + xl_3 + ym_3 + zn_3 &= g_3 \\ wk_4 + xl_4 + ym_4 + zn_4 &= g_4. \end{aligned}$$

Die allgemeine Auflösung dieser Gleichungen nach den gesuchten Stoffmengen w, x, y, z erfordert bereits etwas umständliche Rechnungen, die sich jedoch durch Anwendung der Determinantenrechnung wesentlich vereinfachen lassen. In konkreten Fällen ergeben sich wieder wie stets einfache Zahlen als „charakteristische Faktoren" in den Endgleichungen für die Einzelbestandteile. Auf Einzelheiten der Rechnung kann ich hier nicht eingehen, es muß vielmehr auf die Determinantenlehre verwiesen werden.

Theoretisch wäre demnach für die indirekte Analyse eines Gemisches von n Komponenten die Bestimmung von (n — 1) Elementarbestandteilen

auszuführen, während die noch fehlende nte Bestimmung stets durch eine Einwage geliefert wird. Für die Praxis jedoch muß hier besonders auf den für die indirekte Analyse sehr wichtigen Umstand aufmerksam gemacht werden, daß die Genauigkeit mit zunehmender Anzahl der Komponenten stark abnimmt. Denn je mehr Substanzen gleichzeitig zur Bestimmung gelangen, um so geringer sind die für die Genauigkeit maßgeblichen Unterschiede in den Gehalten der einzelnen Komponenten an den zu bestimmenden Bestandteilen, hier insbesondere C und H. Näheres hierzu vgl. in der Abhandlung von P. Fuchs, Einheitliche Gestaltung indirekter Analysen nach typischen Grundformen, Angew. Chem. **54**, 512 u. 516, insbesondere den Abschnitt D „Richtlinien für die Ausführung indirekter Analysen".

Die colorimetrische Bestimmung des Chlor-Ions.

Von

Prof. Dr. O. Hettche.

Aus dem Hygienischen Institut der Universität München
(Direktor Geh. Rat Prof. Dr. K. Kisskalt)
und der Hygienisch-bakteriologischen U.-Stelle Brüssel
(Leiter Oberarzt Prof. Dr. O. Hettche).

[Eingegangen am 22. Juni 1942.]

Neben dem gravimetrischen Bestimmungsverfahren ist die Titrimetrie bei der Untersuchung auf Chlorid-Ionen von besonderer Bedeutung. Sie hat den Vorzug der Einfachheit und man nimmt dabei den Nachteil einer relativ großen Fehlerbreite in Kauf. Außer den klassischen Methoden von F. Mohr und J. Volhard hat insbesondere in der klinischen Chemie die Mercurimetrie nach E. Votocek[1]) Eingang gefunden. Auch die Jodometrie (Fällung des Ag-Überschusses als AgJ) nach F. C. Mc Lean und D. D. van Slyke[2]) ist eingesetzt worden. Durch Zusatz von Tartrazin lassen sich mittlere Konzentrationen im Adsorptionsverfahren nach W. R. Fearon und W. A. Gillespie[3]) ermitteln. Colorimetrisch bestimmt T. V. Letonoff[4]) die Chloride durch Umsetzung mit Silberchromat und Anfärbung des Zentrifugats mit Diphenylcarbazid.

Neben anderen Nachteilen ist bei allen genannten Verfahren festzustellen, daß die Genauigkeit der Bestimmung bei niedrigen Cl′-Konzentrationen sehr gering ist. In der Titrimetrie muß ein Überschuß an Reagenzien vorhanden sein, damit Farbumschlag eintritt; hierdurch wird das

[1]) Chem. Ztg. **42**, 257 (1918); vgl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921). Siehe auch E. Geyer und A. Rotsch, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 66 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 382 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 1128 (1915); vgl. diese Ztschrft. **55**, 347 (1916). — [3]) Biochem. Journ. **28**, 1629 (1934). — [4]) Journ. clin. Lab. Med. **20**, 1293 (1935).

Arbeiten mit Faktoren oder Vergleich mit Leerversuchen notwendig. Bei Anwendung schwerlöslicher Silbersalze ist überdies mit einer, wenn auch geringen Löslichkeit zu rechnen.

Den Anlaß zur vorliegenden Untersuchung gaben zwei Aufgaben der Wasserhygiene: 1. Bei der laufenden Kontrolle des Wassers in größeren Zentralwasserversorgungen ist ein bakteriologisches Ergebnis vor 20 Stdn., nach dem Verfahren von Walter Schmidt-Lange[1]) vor 8 Stdn. nicht zu erwarten. Da durch Eindringen von Fremdwasser eine plötzliche Änderung der Chloridkonzentration eintritt, kann in Gefahrenzeiten (Überschwemmungen usw.) durch laufende Kontrolle des Chloridgehaltes der Wassereinbruch rechtzeitig erkannt werden, so daß Gegenmaßnahmen sofort eingeleitet werden können. 2. Der Nachweis von Grundwasserströmen wird mit Uranin, Phenol[2]) oder Kochsalz geführt. Durch Bestimmung des Chlorid-Ions im Wasser an der Prüfstelle kann nicht nur der Beweis für eine Verbindung erbracht werden, sondern es ist auch nach K. Kisskalt[3]) eine quantitative Auswertung des Salzwasserdurchflusses möglich. Letztere ist um so exakter durchführbar, je genauer die Chloridbestimmung ist.

Die Bestimmung ist entsprechend dem Verfahren von Volhard durchzuführen. Dem zu untersuchenden Wasser wird eine Lösung von EisenIII-ammoniumsulfat und Salpetersäure zugesetzt und das Chlorid mit überschüssiger 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung gefällt. Ein Teil des Filtrats wird mit einer aliquoten Menge 0,01 n-KCNS-Lösung versetzt, filtriert und das entstandene EisenIII-rhodanid colorimetriert. Die Anfärbung ist direkt proportional der Chlor-Ionen-Konzentration. Dieses Prinzip des „Übertitrierens" ist meines Wissens bisher noch nicht angewendet worden.

Zur Messung der Extinktion sind die auf dem Farbvergleich mit dem Auge beruhenden Colorimeter zu unempfindlich. Es wurde daher das lichtelektrische Colorimeter von Bruno Lange[4]) verwendet, das mit zwei Photoelementen in Differenzschaltung arbeitet und eine objektive Messung ermöglicht. Von besonderem Vorteil ist die hohe Empfindlichkeit des Instruments im niedrigen Konzentrationsbereich, in dem die optischen Colorimeter infolge Überstrahlung nur ungenaue Messungen erlauben. Mit der Ausschlagmethode wird bei einer mit EisenIII-salz versetzten 0,00002 n-Rhodanidlösung eine Extinktion von 63.10^{-3} gemessen. Die Nachteile des lichtelektrischen Colorimeters sind:

1. Abhängigkeit von Stromschwankungen im Netz. Falls diese sehr groß sind, kann ein Spannungsgleichschalter vorgeschaltet werden.

2. Wenig selektive Farbfilter. Da die Selenzelle nicht die Empfindlichkeit des Auges erreicht, können nur Filter geringer Spektralreinheit

[1]) Arch. f. Hyg. u. Bakt. **113**, 120 (1934). — [2]) O. Hettche, Arch. f. Hyg. u. Bakt. **125**, 39 (1941). — [3]) Arch. f. Hyg. u. Bakt. **125**, 29 (1940). — [4]) Die Photoelemente und ihre Anwendung, II. Teil, Leipzig (1936).

verwendet werden, und die erhaltenen Werte entsprechen nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Es sind daher Meßreihen mit gestellten Lösungen durchzuführen und die Werte in einer Kurve einzutragen.

Da es sich bei der angegebenen Methode um eine indirekte Rhodanbestimmung handelt, wurde eine Reihe von Rhodanlösungen im Meßkolben mit einer genau abzumessenden Lösung von Eisenalaun-Salpetersäure versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Eisensalzlösung ist genau zu bemessen, denn je höher der Eisengehalt gewählt wird, um so intensiver ist die Rotfärbung. Die erhaltenen Werte wurden in einer Kurve festgelegt, wobei in der Abszisse die Extinktionswerte E mal 10^3 und in der Ordinate die zugehörigen Cl'-Werte eingetragen wurden.

Versuche, die Filtration des AgCl- und des AgCNS-Niederschlages durch Zentrifugieren zu ersetzen und so die Reaktion in einem Gefäß auszuführen, schlugen fehl. Weder durch Verwendung von Äther[1]) noch durch Zusatz von Kieselgur als Adsorbens konnte die Umsetzung des Silberchlorids mit Kaliumrhodanid verhütet werden. Bei der Filtration muß daher auch mit Hartfiltern gearbeitet und der erste Teil des Filtrats verworfen werden.

Versuchsteil.

I. Aufstellung der Meßkurve.

Durch Verdünnen von 0,1 n-NH_4CNS-Lösung (Merck) wird eine für die Messung erforderliche 0,01 n-Rhodanid-Lösung und aus dieser eine 0,002 n-Lösung hergestellt. Sämtliche Meßkolben und Pipetten sollen geeicht und fettfrei sein. Für den Anfang der Kurve ist die 0,002 n-Lösung zu verwenden. 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 usw. *ccm* werden in 100 *ccm*-Meßkolben mit 5,0 *ccm* Eisenalaun-Salpetersäure (s. II) versetzt und nach Auffüllen in der 30 *ccm*-Küvette und im 5 *ccm*-Reagensrohr unter Vorschalten von Filter B G 7 (hellblau) in den rechten Küvettenhalter eingesetzt und colorimetriert. 10,0 *ccm* 0,01 n-Rhodanid-Lösung entsprechen 141,8 *mg* Cl/Liter. Die Nulleinstellung des Instruments ist bei herausgezogener rechter Küvette bzw. bei herausgezogenem Reagensrohr nachzuprüfen. Alle in der folgenden Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf diese Einstellung. Hierdurch wird die sonst erforderliche Kontrolle des Nullwertes mit destilliertem Wasser in der rechten Küvette überflüssig und viel Zeit eingespart. Links ist eine 30 *ccm*-Küvette mit destilliertem Wasser, bei Anwendung des 5 *ccm*-Reagensrohres die 10 *ccm*-Küvette einzusetzen. Die Küvetten müssen gestrichen voll sein. Bei Aufstellung der Kurve ist zumindest der Maßstab 1 *mm* = 0,5 *mg* Cl bzw. $= 5 \times 10^3$ E zu verwenden.

II. Bestimmung des Cl'-Gehaltes.

Erforderliche Lösungen:

0,01 n-$AgNO_3$-Lösung; 0,01 n-NH_4CNS-Lösung, beide aus 0,1 n-Lösungen (Merck) bereitet.

[1]) E. Alefeld, diese Ztschrft. **48**, 79 (1909).

Eisenalaun-Salpetersäure: 20 *g* Eisenalaun p. a. werden in 100 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; 100 *ccm* dieser Lösung werden mit 100 *ccm* 10%iger Salpetersäure p. a. gemischt.

Da der Meßbereich der Methode nur bis 140 *mg*/Liter Chlor reicht, ist durch Vorprobe festzustellen, wie weit gegebenenfalls die zu prüfende Lösung verdünnt werden muß.

25 *ccm* Wasser werden im 50 *ccm*-Meßkolben mit 5,0 *ccm* Eisenalaun-Salpetersäure und 10,00 *ccm* 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung versetzt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Darauf wird kurz geschüttelt und durch ein 9 *cm*-Hartfilter Nr. 575 filtriert. Die ersten 10 *ccm* des Filtrats sind zu verwerfen. 25,0 *ccm* des völlig klaren Filtrats werden in einen zweiten Meßkolben von 50 *ccm* übergeführt, mit 5,00 *ccm* 0,01 n-Rhodanidlösung versetzt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Wieder wird durch ein Hartfilter (bei niedrigen Konzentrationen auch gewöhnliches Filter) filtriert und das Filtrat in einer Küvette, bei hohen Konzentrationen in einem 5 *ccm*-Reagensrohr colorimetriert. Im Colorimeter darf kein Tyndall-Phänomen auftreten.

Ist das Wasser trüb oder gefärbt, so ist in die linke Küvette folgende Mischung zu geben: 25 *ccm* Wasser bzw. Verdünnung werden mit 2,5 *ccm* 10%iger Salpetersäure versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt.

Meßreihe.

Die Werte wurden mit einer 110 V-Lampe ermittelt. Bei anderen Spannungen sind die Werte nicht anzuwenden; sie geben nur einen Anhalt für den Verlauf der Kurve.

Zwischenwerte können ohne merklichen Fehler durch Interpolation errechnet werden.

mg Chlor je Liter	A	B	*mg* Chlor je Liter	A	B	*mg* Chlor je Liter	A	B
0	20	47	35	485	261	95	864	505
2	67	63	40	529	285	100	883	522
3	86	70	45	569	308	105	—	539
4	104	77	50	606	331	110	—	555
5	121	84	55	640	354	115	—	570
6	138	91	60	674	376	120	—	585
8	170	105	65	707	398	125	—	600
10	207	120	70	740	417	130	—	614
15	270	154	75	770	436	135	—	628
20	331	184	80	795	454	140	—	641
25	388	210	85	820	471			
30	439	236	90	843	488			

Unter A und B sind die Extinktionswerte × 1000 für Küvette 30 *ccm* (A) und Reagensrohr 5 *ccm* (B) aufgeführt.

Testanalysen hatten folgendes Ergebnis:

	$E \times 10^3$		*mg* Cl/Liter	
	theoretisch	gefunden	theoretisch	gefunden
Messung mit 30 *ccm*-Küvette	104	103	4,00	3,95
	170	172	8,00	8,10
	281	279	16,00	15,85
	377	375	24,00	23,82
	529	530	40,00	40,1
	795	795	80,00	80,00
Messung mit 5 *ccm*-Rohr . .	285	283	40,00	39,7
	452	454	80,00	79,4

Thioflavin S als Luminescenzindikator.

Von

E. A. Kocsis und Gy. Zádor.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn (Vorstand: Prof. Dr. A. v. Kiss).

[Eingegangen am 27. April 1942.]

Die wäßrige Lösung von Thioflavin S[1]) ist orangegelb gefärbt. Die Lösung zeigt im ultravioletten Licht eine blaue Eigenluminescenz, die durch Säure in eine dunkelblaue, durch Alkali in eine lebhafte hellblaue Farbe umschlägt. Diese Eigenschaften weisen darauf hin, daß Thioflavin S ein guter Indikator zum Titrieren in filtriertem ultravioletten Licht sein kann.

Zu einer Titration nahmen wir 1—2 Tropfen der 0,2%igen wäßrigen Lösung. Die Maßlösungen sowie die Untersuchungsobjekte wurden aus pro analysi-Präparaten hergestellt, die wir mit Methylorange als Indikator in bekannter Weise kontrollierten. Die Titer wurden in nicht fluorescierenden Glasgefäßen mit einer Ultraviolett-Bogenlampe nach Haitinger-Reichert[2]) in filtriertem, ultraviolettem, auffallendem Licht bei Zimmertemperatur im Dunkeln festgestellt.

[1]) Hersteller: Leopold Casella, Frankfurt a. M. — [2]) M. Haitinger, Pharm. Monatsh. **12**, 80 (1931); Mikrochemie **9**, 430 (1931); Min. u. Petrogr. Mitt. **45**, 463 (1934); E. A. Kocsis und Z. v. Sz. Nagy, diese Ztschrft. **108**, 317 (1937); E. A. Kocsis und R. Horvai, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged (Ungarn) **7**, 214 (1940); E. A. Kocsis und K. Biro, diese Ztschrft. **122**, 94 (1941).

Beim Titrieren von Lauge mit einer Säure in filtriertem ultravioletten Licht geht die lebhaft hellblaue Farbe von Thioflavin S im Äquivalenzpunkt plötzlich und scharf in Dunkelblau über. Beim Titrieren einer Säure mit einer Lauge geht die dunkelblaue Farbe im Äquivalenzpunkt plötzlich und scharf in ein lebhaftes Hellblau über. Beide Farbänderungen sind sehr scharf und sehr genau zu beobachten. Die Resultate teilen wir in Tabelle I (S. 276) mit.

Die Tabelle zeigt, daß man beim Titrieren mit den drei Mineralsäuren oder bei deren Titration mit Lauge die berechneten, genau entsprechenden Resultate erhält. So bewährt sich das Thioflavin S beim acidimetrischen wie beim alkalimetrischen Titrieren als sehr guter Indikator. Da die Kontrollmessungen mit Methylorange übereinstimmende Resultate ergaben, so ist das p_H-Intervall von Thioflavin S gleich dem des Methylorange von 3,1 bis 4,4 anzunehmen. Das Thioflavin S kann daher auf allen Gebieten benutzt werden, wo man bei Tageslicht Methylorange anwendet. Seine Bedeutung als Indikator erkennt man bei der Titration solcher gefärbten Lösungen, die die Eigentümlichkeit von Thioflavin S nicht beeinflussen.

Das Thioflavin S haben wir auch als Indikator bei der Fällungsmethode nach Volhard bzw. bei der Adsorptionsmethode nach Fajans geprüft, und zwar zur Messung des Silbers und der Haloid-Ionen. Bei diesen Messungen benutzten wir zu jeder Titration 20—25 Tropfen Thioflavin S. Die Silber- bzw. Haloidsalzlösungen wurden aus pro analysi-Präparaten hergestellt und in gewohnter Weise nach Volhard kontrolliert.

Beim Titrieren einer Silberlösung mit einer Haloidsalzlösung in filtriertem Ultraviolettlicht erlischt die dunkelblaue Farbe von Thioflavin S bei Zugabe der ersten Tropfen der Maßflüssigkeit und schlägt im Äquivalenzpunkt plötzlich und scharf in Hellblau um. Beim Titrieren der Haloidsalze mit Silbernitrat erblaßt die lebhaft blaue Farbe von Thioflavin S und erlöscht ganz plötzlich und scharf beim Erreichen des Äquivalenzpunktes. Alle Übergänge sind scharf und genau zu beobachten.

Die Resultate teilen wir in Tabelle II (S. 276) mit.

Die Angaben dieser Tabelle stimmen sowohl untereinander als auch mit den Kontrollmessungen — die wir der Raumersparnis halber nicht mitteilen — sehr gut überein. Das Thioflavin S ist daher in den angegebenen Gebieten in neutralen Lösungen als sehr guter Indikator verwendbar.

Wir führten auch Versuche darüber aus, ob das Thioflavin S in jenen Fällen brauchbar ist, wo gefärbte Ionen vorhanden sind. Wir haben also haloid- bzw. silberhaltige Lösungen in seiner Gegenwart titriert, die auch Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Ionen in solcher Menge enthielten, daß die Lösung dadurch bei Tageslicht nicht mehr durch direkte

Tabelle I.

Gegeben 0,1 n-Natronlauge ccm	Verbraucht 0,1 n-Salzsäure ccm	Verbraucht 0,1 n-Salpetersäure ccm	Verbraucht 0,1 n-Schwefelsäure ccm	Gegeben 0,1 n-Salzsäure ccm	Verbraucht 0,1 n-Natronlauge ccm	Gegeben 0,1 n-Salpetersäure ccm	Verbraucht 0,1 n-Natronlauge ccm	Gegeben 0,1 n-Schwefelsäure ccm	Verbraucht 0,1 n-Natronlauge ccm
10	9,99	10,00	10,02	10	10,00	10	10,00	10	10,01
10	10,00	9,99	10,00	10	10,02	10	9,99	10	9,99
10	10,00	10,02	9,99	10	10,00	10	10,02	10	10,01
20	20,02	19,99	20,01	20	20,01	20	19,99	20	20,00
20	20,01	20,02	20,02	20	20,00	20	20,01	20	19,99
20	19,99	19,98	19,99	20	19,98	20	20,02	20	20,02

Tabelle II.

Gegeben 0,1 n-Silbernitratlösg. ccm	Verbraucht 0,1 n-Natriumchloridlösg. ccm	Verbraucht 0,1 n-Kaliumbromidlösg. ccm	Verbraucht 0,1 n-Kaliumjodidlösg. ccm	Gegeben 0,1 n-Natriumchloridlösg. ccm	Verbraucht 0,1 n-Silbernitratlösg. ccm	Gegeben 0,1 n-Kaliumbromidlösg. ccm	Verbraucht 0,1 n-Silbernitratlösg. ccm	Gegeben 0,1 n-Kaliumjodidlösg. ccm	Verbraucht 0,1 n-Silbernitratlösg. ccm
10	10,02	10,01	10,01	10	10,00	10	10,00	10	9,99
10	10,00	9,99	9,99	10	10,00	10	9,98	10	10,01
10	9,98	10,02	10,01	10	10,02	10	10,00	10	9,99
20	20,00	20,02	20,02	20	19,98	20	19,99	20	20,00
20	20,00	20,01	19,99	20	20,00	20	20,01	20	19,98
20	20,02	20,01	20,00	20	20,02	20	20,01	20	20,01

Titration bestimmbar war. Die Versuche zeigten, daß die erwähnten farbigen Ionen die Messung nicht beeinflussen und die Resultate mit denen, die mit reinen haloid- oder silberhaltigen Lösungen erhalten wurden, übereinstimmen, weshalb wir von der Mitteilung der Resultate absehen. Wir bemerken aber, daß beim Titrieren eines Chlorids oder Bromids neben farbigen Ionen der Indikator nicht vollkommen erlischt, sondern von Hellblau sofort in Dunkelblau umschlägt. Auch dieser Übergang ist gut zu beobachten. Beim Titrieren von Jodid-Ion neben einem farbigen Ion entsprechen die Farbänderungen des Indikators denen, die wir bei der Titration des reinen Jodid-Ions beschrieben haben. Bei der Titration von Jodid-Ion darf kein Kupfer-Ion zugegen sein, weil beide miteinander in bekannter Weise in Reaktion treten. Somit ist Thioflavin S als Indikator bei Absorptions-Fällungsmaßanalysen sehr gut verwendbar.

Über die weitere Verwendbarkeit von Thioflavin S als Indikator sind Versuche im Gang.

Über den Aufschluß von Zinnlegierungen mit Salzsäure und die jodometrische Bestimmung des Zinns.

Von

L. Hertelendi.

[Eingegangen am 11. Mai 1942.]

Die jodometrische Bestimmung des Zinns in seinen Legierungen ist wegen der Einfachheit und Schnelligkeit eine oft angewendete Methode [F. Ibbotson und H. Brearley[1]), J. Nágel[2]), G. Incze[3]), D. Finotti[4]) usw.]. Nach dem Aufschluß werden die störenden Elemente: As, Bi, Ce, Cu, Ge, Mo, Sb, Ti, V, W [W van Tongeren[5])] abgetrennt, wenn sie in solcher Menge vorhanden sind, daß die Trennung notwendig ist. Dann wird das Zinn mit Eisen (ferrum reductum), Zink, Aluminium, Nickel, Cadmium, Blei oder unterphosphoriger Säure (H_3PO_2) [B. S. Evans[6])] zu ZinnII-chlorid reduziert; nach der Reduktion kühlt man im Kohlendioxydstrom ab, um die Oxydation des ZinnII-chlorids durch den Luftsauerstoff zu verhindern, und titriert mit Jodlösung. Das Kohlendioxyd wird vorteilhafterweise aus Marmorstücken entwickelt, die in die zu titrierende Lösung gebracht werden [I. M. Kolthoff[7])]. Bei der jodometrischen Bestimmung stören Blei sowie eine kleine Menge Kupfer nicht [J. Nágel[2])]. Antimon stört nur dann, wenn das Verhältnis Sn:Sb

[1]) Chem. News **84**, 167 (1901); vgl. diese Ztschrft. **46**, 727 (1907) — [2]) Chem. Ztg. **46**, 698 (1922); vgl. diese Ztschrft. **67**, 216 (1925/26). — [3]) Chem. Ztg. **46**, 994 (1922). — [4]) Chem. Ztg. **46**, 1082 (1922); vgl. diese Ztschrft. **67**, 216 (1925/26). — [5]) Chem. Weekbl. **37**, 654 (1940). — [6]) Analyst **56**, 171 (1931); vgl. diese Ztschrft. **89**, 296 (1932). — [7]) Diese Ztschrft. **60**, 448, 452 (1921).

größer ist als 1:3 [M. Hegedüs[1])], dagegen ist die Anwesenheit einer kleinen Menge vorteilhaft [I. M. Kolthoff[2])]. Da viele technisch wichtige Legierungen (Lagermetall, Zinnlot, Letternmetall usw.) diese Bedingungen erfüllen, ist die jodometrische Bestimmung in vielen Fällen ohne weitere Trennung anwendbar.

Der Aufschluß der Probe kann am einfachsten mit Salzsäure durchgeführt werden, doch lösen sich die bleihaltigen Legierungen in Salzsäure ohne Zugabe eines Oxydationsmittels ($KClO_3$, H_2O_2) und in der Kälte sehr langsam. Das Auflösen vollzieht sich bei Verwendung von Oxydationsmitteln und unter Sieden genügend schnell, doch kann in diesem Falle wegen der Flüchtigkeit des ZinnIV-chlorids ein Zinnverlust eintreten [D. Finotti[3]), F. Schwarz[4]), W. van Tongeren[5])]. Der Zweck dieser Arbeit war die Untersuchung und Ausschaltung dieses Verlustes.

0,2 *g* feinkörnige Späne von Zinn pro analysi wurden in Weithals-Stehkolben in konz. Salzsäure kalt gelöst (das reine Zinn löst sich in konz. Salzsäure auch in der Kälte schnell). Die Zinnlösung wurde dann mit gesättigter Kaliumchloratlösung oxydiert, sodann wurden 5 Proben 1 bzw. 2, 3, 4 und 5 Stdn. gekocht. Während des Siedens wurden viertelstündlich 2 *ccm* gesättigte Kaliumchloratlösung zugegeben. Die Kolben waren nicht zugedeckt und die entweichende Salzsäure wurde zeitweise ergänzt. Nach dem Sieden wurde das ZinnIV-chlorid zu ZinnII-chlorid reduziert durch ein 45 Minuten dauerndes Kochen mit einer Nickeldrahtspirale, dann ließ man im Kohlendioxydstrom (Marmorstücke werden in die zu titrierende Lösung geworfen) abkühlen und titrierte. Eine Probe wurde ohne vorhergehendes oxydierendes Sieden reduziert und titriert. Die wegen der Flüchtigkeit des ZinnIV-chlorids entstandenen Verluste zeigt die Tabelle I.

Tabelle I.

ZinnIV-chlorid aus 0,2 *g* Zinn. Die Lösungen wurden 1—5 Stdn. gekocht, darauf reduziert und dann mit Jodlösung titriert.

Dauer des Kochens	Verbrauchte 0,1 n-Jodlösung *ccm*	Abnahme des Jodverbrauchs %
Ohne Kochen	32,85	—
1 Stunde	32,64	0,64
2 Stunden	32,44	1,25
3 „	32,32	1,64
4 „	32,20	1,98
5 „	32,05	2,44

[1]) Diese Ztschrft. **114**, 200 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. **60**, 448, 452 (1921). — [3]) a. a. O. — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 120 (1935). — [5]) a. a. O.

Die Dauer der Auflösung der Legierungen richtet sich nach der Zusammensetzung und der Korngröße der Probe. Tabelle II enthält die Zeit, die benötigt wird, um eine Menge von 0,2 *g* Zinn pro analysi und einige Legierungen mit drei verschiedenen Korngrößen in Lösung zu bringen. Das Auflösen wurde mit konz. Salzsäure unter Sieden durchgeführt, wobei alle 5 Min. 2 *ccm* gesättigte Kaliumchloratlösung zugegeben wurden.

Tabelle II.

Dauer der Lösung einer Menge von 0,2 *g* Zinn pro analysi und einiger Legierungen von verschiedener Beschaffenheit in konz. Salzsäure unter Kochen und Zugabe von 2 *ccm* gesättigter Kaliumchloratlösung nach Ablauf von je 5 Min.

Zusammensetzung der Probe				Beschaffenheit der Probe		
Sn %	Sb %	Pb %	Cu %	ein Körnchen Stdn.	Späne Min.	feine Späne Min.
Zinn pro analysi				3 — 3,5	20 — 25	5 — 10
75	10	10	5	2 — 2,5	20 — 30	20 — 25
52	13	31	4	2,5 — 3	40 — 50	30 — 40
14	13	70	3	3,5 — 4	50 — 60	30 — 40
50	—	50	—	2,5 — 3	40 — 50	30 — 40
30	—	70	—	3 — 3,5	50 — 60	35 — 45
20	20	60	—	3 — 3,5	50 — 60	40 — 50

Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, beansprucht das Lösen so viel Zeit, daß merkliche Verluste eintreten können. Nach der Tabelle I vermindert das oxydierende Sieden in 1 Stde. den Jodverbrauch ungefähr um 0.6% und die Lösungsdauer beträgt auch bei den feinsten Spänen 30—40 Min. Je größer die Korngröße ist, desto größer ist der Verlust und auch der Fehler.

Ein zweiter Fehler entsteht bei der Titereinstellung der Maßlösung. Die Titereinstellung erfolgt meistens mit Zinn pro analysi in der gleichen Weise wie die Bestimmung selbst. Da die Lösungsdauer des reinen Zinns viel kürzer ist als die der Legierungen, ist daher der Verlust bei der Titereinstellung kleiner als bei der Bestimmung.

Der Verlust beim Auflösen ändert sich nach der Stärke des Siedens, nach der Menge des zugegebenen Oxydationsmittels und nach der Form des Lösungsgefäßes. Der Verlust ist größer, wenn das Auflösen unter kräftigem Sieden, in stetigem Oxydationsmittelüberschuß und in einem kleinen Gefäß erfolgt, als bei sorgfältigem Sieden, mäßiger Oxydation und in einem größeren Gefäß. Der Verlust hängt von der verdampften Flüssigkeitsmenge ab und auch davon, ob das Zinn bei dem Verdampfen in zwei- oder vierwertiger Form vorhanden ist. Wenn der Aufschluß der feinkörnigen Probe sorgfältig erfolgt, das heißt bei mäßigem Sieden und unter Zugabe von nur kleinen Mengen Oxydationsmittel in der Weise, daß dieses

nur einige Sekunden im Überschuß bleibt (solange ungelöstes Metall vorhanden ist, wird die Lösung schnell reduziert), so ist der Verlust gering. Tabelle III enthält den Jodverbrauch einer feinkörnigen Probe von Zinn pro analysi und einiger Legierungen, deren Aufschluß mit Salzsäure auf verschiedene Weise durchgeführt wurde. Die Einwage betrug 0,2 *g*.

Tabelle III.

Jodverbrauch von 0,2 *g* feinkörnigem Zinn pro analysi und einiger Legierungen, deren Aufschluß mit Salzsäure und Kaliumchlorat in verschiedener Weise durchgeführt wurde.

Untersuchte Probe	Art des Auflösens: Kleines Gefäß, starkes Sieden, ständiger $KClO_3$-Überschuß	Großes Gefäß, mildes Sieden, mäßige $KClO_3$-Zugabe	Erwärmen ohne Sieden, geringe Oxydation
	Verbrauch an 0,1 n-Jodlösung in *ccm*		
Zinn pro analysi	Verschiedene Mengen je nach der Stärke des Siedens und der Menge an $KClO_3$	32,85	32,90
Legierung 1		30,78	30,80
Legierung 2		30,40	30,47
Legierung 3		26,80	26,88
Legierung 4		25,40	25,49
Legierung 5		6,80	6,78

Aus der Tabelle III geht hervor, daß der Verlust bei sorgfältigem Lösen der feinkörnigen Späne klein ist. Wenn eine annähernde Genauigkeit genügt und die Schnelligkeit der Ausführung wichtig ist (Betriebsanalyse), ist der oxydierende Aufschluß bei sorgfältigem Sieden und sorgfältiger Oxydation anwendbar. Es ist aber unbedingt notwendig, daß die Probe feinkörnig ist. Wenn das nicht der Fall ist, muß sie zusammengeschmolzen werden, so daß mit einer feinen Feile feine Späne hergestellt werden können.

Der Verlust kann vollständig verhütet werden, wenn der Aufschluß mit verdünnter, etwa 18%iger Salzsäure erfolgt und die Verdampfungsverluste durch einen Rückflußkühler verhindert werden. Die Lösungsdauer ist in Salzsäure von solcher Konzentration natürlich etwas größer als in konzentrierter, doch löst sich die 0,2 *g* wiegende, feinkörnige Probe der meisten Legierungen mit Hilfe von Oxydation in 1—1,5 Stdn. Der Rückflußkühler verhindert die Verdampfung der Flüssigkeit; zwar entweicht eine kleine Menge Salzsäure, aber Zinnverluste treten nicht ein.

Für die Zinnbestimmung wird in unserem Laboratorium das in der Abb. 25 (S. 281) wiedergegebene Gefäß gebraucht. Ein Weithals-Stehkolben von 250 *ccm* Inhalt ist mit einem verlängerten Hals und einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen. Der Schliff ist stark konisch und kurz, damit der Schliff nicht festklebt. Aus der zu prüfenden Legierung oder bei

der Titereinstellung von dem Zinn pro analysi werden mit einer feinen Feile feine Späne hergestellt. Wenn die zu untersuchende Legierung grobkörnig ist, dann wird sie sorgfältig zusammengeschmolzen und geraspelt. 0,2 *g* der Legierung oder bei Titereinstellung des Zinns pro analysi werden in 100 *ccm* etwa 18%iger Salzsäure unter Benutzung eines Rückflußkühlers gekocht; alle 5—10 Min. werden durch den Kühler einige Kubikzentimeter gesättigte Kaliumchloratlösung zugesetzt. Nach dem Auflösen wird die Schliffverbindung geöffnet, eine Nickeldrahtspirale in die Lösung gebracht, die Schliffverbindung wieder geschlossen und unter Rückflußkühlung 45 Min. weitergekocht. Nach der Reduktion wird der Rückflußkühler entfernt und der Kolben mit einem Uhrglas zugedeckt; dann werden Marmorstücke in die Lösung gebracht, wobei der Kolben mit Eis gekühlt wird. Dann nimmt man die Nickelspirale heraus, spült mit sauerstoffreiem Wasser ab und titriert das Zinn II-chlorid mit Jodlösung. Bei der Kohlendioxydentwicklung werden kleine Flüssigkeitstropfen mit dem Gasstrom mitgerissen; wenn aber der Kolben langhalsig ist, so fallen diese Tropfen in die Lösung zurück.

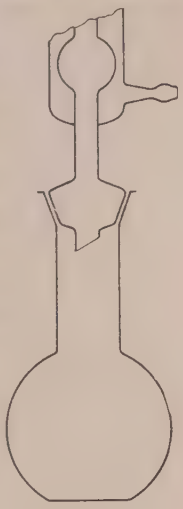


Abb. 25.
Gefäß für den Aufschluß von Zinnlegierungen mit Salzsäure und Oxydationsmitteln.

Fünf Proben von Zinn IV-chlorid, die aus je 0,2 *g* Zinn pro analysi hergestellt worden waren, wurden unter Benutzung eines Rückflußkühlers 0—5 Stdn. gekocht und viertelstündlich mit 2 *ccm* gesättigter Kaliumchloratlösung versetzt. Dann wurde reduziert und titriert. Wie die Tabelle IV zeigt, sind keine Zinnverluste eingetreten.

Tabelle IV.

Zinn IV-chlorid aus 0,2 *g* Zinn pro analysi, das 0—5 Stdn. in 18%iger Salzsäure unter Benutzung eines Rückflußkühlers gekocht worden war, wurde nach Reduktion titriert.

Dauer des Siedens	Verbrauchte 0,1 n-Jodlösung *ccm*
Ohne Sieden	32,80
1 Stunde	32,85
2 Stunden	32,89
3 „	32,91
4 „	32,86
5 „	32,90

Der Aufschluß mit etwa 18%iger Salzsäure und Oxydationsmittel unter Benutzung eines Rückflußkühlers kann ohne Zinnverlust durch-

geführt werden. Diese Methode ist nicht nur für angenäherte Betriebsanalyse geeignet, sondern sie ist ein exaktes analytisches Verfahren.

Bei der jodometrischen Zinnbestimmung verursacht der Sauerstoffgehalt der Maßlösung einen bedeutenden Fehler von 1% und mehr. Um diesen Fehler auszuschließen, titrieren F. L. Okell und J. Lumsden[1]) mit sauerstoffreier Jodlösung; M. Hegedüs[2]) verwendet eine kleine Menge konz. Jodlösung im Überschuß und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück.

Bei den hier mitgeteilten Titrationen wurde eine 0,1 n-Jodlösung verwendet ohne Rücksicht auf den Sauerstoffgehalt. Die Wirkung des gelösten Sauerstoffs konnte vernachlässigt werden, weil hier nur ein relativer Vergleich des Jodverbrauchs von Proben mit gleichem Zinngehalt nötig war. Die durch den Sauerstoffgehalt bewirkte Abweichung von dem absoluten Wert war beinahe dieselbe, da der Zinngehalt der zu vergleichenden Proben gleich war und damit auch der Jodverbrauch. Es wurde aber dafür Sorge getragen, daß die vergleichenden Titrationen mit derselben Jodlösung durchgeführt wurden. Wenn jedoch der absolute Zinngehalt einer Legierung zu bestimmen ist, dann muß man nach den Vorschlägen der obengenannten Autoren verfahren.

Nach I. P. Alimarin und R. E. Aresst-Jakubowitsch[3]) kann ein weiterer Zinnverlust eintreten, wenn die Reduktion des ZinnIV-chlorids durch Aluminium, Zink oder Magnesium erfolgt. In diesem Fall kann flüchtiger ZinnIV-wasserstoff entstehen. Der Verlust ist aber sehr gering: bei Aluminium und Zink und bei einer Einwage von 0,1—0,5 *g* beträgt er 10—15 γ und bei Magnesium 50 γ, so daß er keine praktische Bedeutung hat.

Der Aufschluß der feingeraspelten Probe von Zinnlegierungen mit etwa 18%iger Salzsäure unter Verwendung eines Oxydationsmittels und eines Rückflußkühlers und die nachfolgende Titration des zweiwertigen Zinns mit Jodlösung, deren störend wirkenden Sauerstoffgehalt man beseitigt hat, ist eine schnelle und genaue analytische Methode.

Zusammenfassung.

Bei dem Aufschluß von Zinnlegierungen mit Salzsäure und Oxydationsmitteln ($KClO_3$, H_2O_2) unter Sieden können wegen der Flüchtigkeit des ZinnIV-chlorids Zinnverluste eintreten. Diese Verluste können vermindert und beseitigt werden.

1. Wenn eine annähernde Genauigkeit genügt und vielmehr das rasche Resultat wichtig ist (Betriebsanalyse), dann kann die feingeraspelte Probe bei sorgfältigem Sieden und mäßiger Oxydation in Salzsäure aufgelöst werden. Es ist aber unbedingt notwendig, daß die Probe fein geraspelt ist,

[1]) Analyst **60**, 803 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **110**, 338 (1937). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 920 (1937); vgl. diese Ztschrft. **121**, 137 (1941).

und wenn sie nicht in diesem Zustand ist, so muß sie zusammengeschmolzen werden, worauf mit einer feinen Feile Späne hergestellt werden können.

2. Die Verluste beim Lösen unter Zusatz von Oxydationsmitteln können vollständig behoben werden, wenn das Auflösen in etwa 18%iger Salzsäure in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler (Abb. 25, S. 281) durchgeführt wird. Die Probe muß feingeraspelt sein; wenn sie grobkörnig ist, muß sie zusammengeschmolzen und wieder geraspelt werden, weil sonst die Zeit, die zum Lösen benötigt wird, sehr lang ist. Wenn neben dem Zinn keine störenden Elemente vorhanden sind — was bei vielen technischen Legierungen der Fall ist — dann kann die Reduktion gleich nach dem Auflösen in demselben Kolben durch 45 Min. dauerndes Weitersieden mit einer Nickelspirale unter Benutzung eines Rückflußkühlers durchgeführt werden.

Budapest, im April 1942.

Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse.

Von

E. Sommer, Prag.

[Eingegangen am 4. Juni 1942.]

Ein Gemisch der beiden Säuren wird möglichst genau auf 0,1 n verdünnt. 20 *ccm* dieser so verdünnten Lösung (mit 2 Milligramm-Äquivalenten Gesamtsäuregehalt) werden in ein 100 *ccm*-Kölbchen pipettiert und unter Verwendung von Phenolphthalein mit etwa 0,1 n-$Ba(OH)_2$-Lösung bis zur Rosafärbung titriert. Der Verbrauch, der bei genau eingestellten 0,1 n-Lösungen ja von vornherein schon bekannt ist, gibt den Gesamtgehalt der beiden Säuren an. Nach dem Auffüllen zur Marke wird die Leitfähigkeit ohne vorgehende Filtration bei tunlichst 20° C gemessen und aus dem Schaubild (Abb. 26) der Gehalt an Salpetersäure abgelesen unter Benutzung der voll ausgezogenen Kurve[1]).

Im Schaubild ist auf der Abszissenachse das Leitvermögen (in $\varkappa \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1}) der auf 100 *ccm* verdünnten Lösung eingetragen. Auf der Ordinate ist die Konzentration der Salpetersäure zu finden, und zwar sowohl in Kubikzentimetern 0,1-Bariumhydroxydlösung (also Kubikzentimetern 0,1 n-Säure) ausgedrückt, als auch in Milligramm-Äquivalenten bzw. Milligrammen Salpetersäure in den 20 *ccm* des 0,1 n-Säuregemisches, die im 100 *ccm*-Kölbchen vorhanden sind.

[1]) Vgl. auch K. Šandera, Angewandte Konduktometrie in W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Teil III, S. 408 (1939).

Die strichpunktierte Kurve stellt zum Vergleich die Leitfähigkeitskurve dar, die sich bei der Neutralisation reiner Salpetersäurelösungen bzw. bei direkter Einwage von reinem Bariumnitrat [$Ba(NO_3)_2$] ergibt.

Die gestrichelte Kurve ist die Leitfähigkeitskurve bei 1 Milligramm-Äquivalent Gesamtsäuregehalt in 100 *ccm* (s. Rubrik c der Tab. I, S. 285). Die Leitfähigkeit des Bariumsulfates beeinträchtigt praktisch die Richtigkeit des Ergebnisses nicht. Wohl aber ist die Adsorption des bei der Neutralisation entstehenden Bariumnitrats durch das gleichzeitig ausfallende Bariumsulfat zu beachten. Dies ist auch zu erwarten, wenn man sich an die Versuche von F. Kohlrausch[1]) erinnert, der die Möglichkeit betont hat, daß das starke Ansteigen der Leitfähigkeit der Lösungen, die man

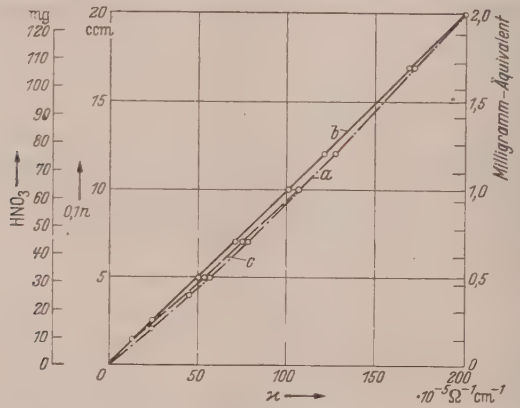


Abb. 26.

Bestimmung der Konzentration von HNO_3 (ausgedrückt in Kubikzentimetern 0,1 n-Lösung oder Milligramm-Äquivalenten oder in Milligrammen HNO_3).
Die strichpunktiert gezeichnete Kurve a ist die Leitfähigkeitskurve, die sich bei der Neutralisation reiner Salpetersäurelösungen bzw. bei direkter Einwage von reinem Bariumnitrat ergibt.
Die voll ausgezogene Kurve b bedeutet die Leitfähigkeitskurve bei 2 *mg*-Äquivalenten, die gestrichelte Kurve c jene bei 1 *mg*-Äquivalent Gesamtsäuregehalt in 100 *ccm*.

nach dem Zerreiben der Bariumsulfatkrystalle erhält, auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, die in diesen vorhanden sind. G. A. Hulett und L. H. Duschak[2]) haben den Nachweis erbracht, daß — falls das Sulfat mittels einer $BaCl_2$-Lösung dargestellt wird — mehr als 1% dieses Stoffes in den Krystallen des gebildeten Bariumsulfats vorhanden ist[3]). Der Zusatz ganz geringer Mengen oberflächenaktiver Stoffe (Isopropylalkohol, Emulphor, Amylalkohol) verringert die Adsorption des Bariumnitrats nicht.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **44**, 197, 227, 228 (1903). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **40**, 196 (1904); vgl. diese Ztschrft. **48**, 478 (1909). — [3]) Vgl. auch Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **198**, 352 (1931) und D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **145**, 122 (1925); vgl. diese Ztschrft. **76**, 366 (1929).

Tabelle I.

a		b			c			d		b'		
Milligramm-Äquivalente HNO_3	Ohm^{-1} cm^{-1} . 10^{-5}	Millgramm-Äquivalente HNO_3	Millgramm-Äquivalente H_2SO_4	Ohm^{-1} cm^{-1} . 10^{-5}	Milligramm-Äquivalente HNO_3	Milligramm-Äquivalente H_2SO_4	Ohm^{-1} cm^{-1} . 10^{-5}	Milligramm-Äquivalente $Ba(NO_3)_2$	Ohm^{-1} cm^{-1}	Milligramm-Äquivalente HNO_3	Milligramm-Äquivalente H_2SO_4	Ohm^{-1} cm^{-1} . 10^{-5}
2,0	199	2	0	199	—	—		2	199	2,0	0	199
1,7	172	1,7	0,3	169,5	—	—	—	1,7	172	1,7	0,3	170
1,5		1,5	0,5	150	—	—	—	1,5	152,5	1,5	0,5	149
1,3	136	—	—	—	—	—	—	1,3	136	—	—	—
1,2	—	1,2	0,8	120,5	—	—	—	1,2	126	1,2	0,8	120,5
1,0	106	1,0	1,0	101	1	0	106	1,0	106	1,0	1,0	100
0,9	97	0,9	1,1	91	—	—	—	0,9	97	0,9	1,1	90,5
0,8	—	—	—	—	0,8	0,2	86	—	—	—	—	—
0,7	77,5	0,7	1,3	71	0,7	0,3	75	0,7	77,5	0,7	1,3	70,5
0,5	57,5	0,5	1,5	51	0,5	0,5	54	0,5	57	0,5	1,5	50,5
0,4	47	—	—	—	—	—	—	0,4	47	—	—	—
0,3	—	—	—	—	0,3	0,7	32,5	—	—	—	—	—
0,25	—	0,25	1,75	24,5	—	—	—	0,25	30	—	—	—
0,2	24	—	—	—	0,2	0,8	20	0,2	24	0,2	1,8	20
0,15	—	0,15	1,85	13	0,15	0,85	13,5	—	—	—	—	—
—	—	0,10	1,90	9	—	—	—	—	—	0,1	1,9	9

Die verschiedene Konzentration der im Säuregemisch vorhandenen Schwefelsäure bedingt durch die mehr oder weniger große Bariumsulfatmenge verschiedene Leitfähigkeiten. Um den Einfluß der Adsorption festzustellen, wurden folgende Messungen durchgeführt (Tabelle I, S. 285):

a) Neutralisation von reiner Salpetersäure mit Bariumhydroxydlösung.

b) Neutralisation eines Gemisches von Salpetersäure-Schwefelsäure bei insgesamt 2 Milligramm-Äquivalenten je 100 *ccm*.

c) Neutralisation eines Gemisches von Salpetersäure-Schwefelsäure bei insgesamt 1 Milligramm-Äquivalent je 100 *ccm*.

d) Verdünnungskurve von reinem Bariumnitrat.

Während die Übereinstimmung von a) und d) naturgemäß vollständig ist, ergeben sich bei b) und c) Abweichungen gegenüber a), die infolge der vorliegenden geringen Substanzmengen bei größerem Schwefelsäuregehalt das Resultat doch merklich beeinflussen können.

So findet man bei Kurve b bei einem Verhältnis von 1 Milligramm HNO_3 zu 1 Milligramm H_2SO_4 bereits eine Differenz von 4,5%, während bei der Kurve c beim Verhältnis von 0,5 Milligramm-Äquivalenten HNO_3 zu 0,5 Milligramm-Äquivalenten H_2SO_4 dieser Fehler schon 6% beträgt.

Hingegen sind die bei gleichen Konzentrationsverhältnissen durchgeführten Versuche untereinander sehr gut reproduzierbar. Die Kurven b und c wurden mehrmals mit praktisch gleichem Ergebnis ermittelt. Als Beleg führe ich die Rubrik b′ an, deren Ergebnisse unter den gleichen Voraussetzungen wie bei b gefunden wurden. Man muß sich daher bei der Durchführung der Bestimmung auf eine bestimmte Konzentration festlegen; vorteilhaft geht man von dem möglichst genau auf 0,1 n gebrachten Säuregemisch aus und bringt 20 *ccm*[1]) (oder auch 10 *ccm*) dieser Lösung, enthaltend 2 Milligramm-Äquivalente (1 Milligramm-Äquivalent) an Gesamtsäure, in ein 100 *ccm*-Kölbchen und verfährt wie eingangs angegeben, wobei man dann in der entsprechenden Kurve ablesen muß. An Hand des Schaubildes wurde für Kurve b (also 2 Milligramm-Äquivalente) Tabelle II (S. 287) zusammengestellt, in der die gefundene Leitfähigkeit in äquivalenten Mengen Salpetersäure angeführt ist.

Beispiel: Für die Neutralisation von 20 *ccm* des mit genügender Genauigkeit auf 0,1 n gebrachten Säuregemisches wurden 19,95 *ccm* 0,1 n-Bariumhydroxydlösung verbraucht. Nach dem Auffüllen bis zur 100 *ccm*-Marke ergab sich die Leitfähigkeit zu 150×10^{-5} Ohm^{-1} cm^{-1}. An Hand dieses Befundes wird aus Abb. 26, S. 284 (Kurve b) bzw. Tab. II (S. 287)

[1]) Die Verwendung von 20 *ccm* mit 2 Milligramm-Äquivalenten hat sicherlich den Vorteil, daß die Analysenfehler bei der größeren Substanzmenge relativ kleiner sind als bei 1 Milligramm-Äquivalent Gesamtgehalt.

der Gehalt an Salpetersäure als gleichwertig mit 15 *ccm* 0,1 n-HNO_3, d. i. 1,5 Milligramm-Äquivalente HNO_3 gefunden.

Ergebnis:

Schwefelsäure . 19,95 — 15,0 = 4,95 *ccm*; $4{,}95 \times 4{,}9 = 24{,}26$ *mg* in 20 *ccm* entsprechend 0,1213 *g* in 100 *ccm* = **20,5 %**

Salpetersäure . $15 \times 6{,}3 = 94{,}5$ *mg* in 20 *ccm* entsprechend 472,5 *mg* = 0,4725 *g* in 100 *ccm* = **79,5 %**

Gesamt . . . . 118,76 *mg* in 20 *ccm* entsprechend 0,5938 *g* in 100 *ccm* = **100 %**.

Die Resultate sind um so genauer, je genauer man auf 0,1 n einstellt, da die daraus erhaltenen Lösungen in 100 *ccm* 2 Milligramm-Äquivalente (bzw. 1 Milligramm-Äquivalent) enthalten, für welche Konzentration die Kurven b und c gelten.

Verschiedene Gemische bekannten Gehaltes wurden nach der beschriebenen Methode mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ analysiert.

Tabelle II.

Konzentration der Salpetersäure in Milligramm-Äquivalenten in 100 *ccm*, die der Leitfähigkeit von 10 bis 200×10^{-5} Ohm^{-1} cm^{-1} entsprechen, Gesamtsäuregehalt 2 Milligramm-Äquivalente.

$\varkappa$	0	2	4	6	8	$\varkappa$	0	2	4	6	8
1	0,10	0,12	0,14	0,165	0,19	11	1,09	1,10	1,13	1,15	1,17
2	0,205	0,23	0,25	0,27	0,29	12	1,20	1,22	1,23	1,25	1,27
3	0,30	0,32	0,34	0,36	0,385	13	1,29	1,31	1,33	1,35	1,38
4	0,395	0,415	0,43	0,45	0,47	14	1,395	1 42	1,435	1,455	1,48
5	0,49	0,51	0,53	0,55	0,57	15	1,50	1,52	1,54	1,56	1,58
6	0,59	0,61	0,63	0,65	0,67	16	1,60	1,62	1,64	1,66	1,68
7	0,685	0,71	0,73	0,75	0,77	17	1,70	1,725	1,74	1,76	1,78
8	0,79	0,81	0,83	0,845	0,87	18	1,80	1,830	1,85	1,87	1,89
9	0,89	0,91	0,93	0,95	0,97	19	1,91	1,93	1,95	1,97	1,985
10	0,99	1,01	1,03	1,05	1,07	20	2,1				

Zusammenfassung.

Die Analyse eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure wird in der Weise durchgeführt, daß man 20 *ccm* bzw. 10 *ccm* des auf 0,1 n eingestellten Säuregemisches mit 0,1 n-Bariumhydroxydlösung unter Verwendung eines Indikators neutralisiert und ohne vorhergehende Filtration des Bariumsulfates die Leitfähigkeit der auf 100 *ccm* gebrachten Lösung bestimmt. Aus den für die oben angeführte Konzentration bestimmten Kurven oder einer Tabelle berechnet man den gesamten und prozentualen Gehalt der beiden Säuren.

Zur Bestimmung des Calciums als Wolframat.

Von

A. Ievinš und V. Grinšteins, Riga.

[Eingegangen am 8. Juni 1942.]

Zum erstenmal hat E. F. Anthon[1]) Calcium durch Fällen als Wolframat aus schwach saurer Analysenflüssigkeit bestimmt. Erst nach längerer Zeit hat dann A. Saint-Sernin[2]) wieder die Calciumwolframatmethode gebraucht. Er fällt eine siedende, ammoniakalische $CaCl_2$-Lösung mit einer 20%igen Na_2WO_4-Lösung im Überschuß, filtriert und trocknet den gewonnenen Niederschlag bei 100° C.

Ein ähnliches Verfahren hat D. Katakousinos[3]) veröffentlicht. Er berichtet, daß zur quantitativen Fällung des Calciums ein bedeutender Überschuß von Na_2WO_4 nötig ist, der nicht stört, wenn die heiße ammoniakalische Lösung NH_4Cl enthält. Die Zusammensetzung des gewonnenen Niederschlages soll nach seiner Ansicht völlig der des Calciumwolframats entsprechen. Nach Katakousinos kann diese Methode mit gutem Erfolg auch zur Trennung des Calciums vom Magnesium benutzt werden.

H. Beutelspacher[4]) benutzt die Wolframatmethode als Mikromethode zu Calciumbestimmungen in Bodenlösungen.

Die Absicht dieser Arbeit ist, die bisher vorliegenden Untersuchungen zu prüfen, um eine tiefere Einsicht in die Methode und ihre Anwendungsmöglichkeiten zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

Die Abhängigkeit der Menge des gefällten Calciumwolframats von der NH_3-Konzentration bei konstantem Gehalt an NH_4Cl.

Um die Ausgangslösung für die Untersuchung zu bereiten, wurde Calciumcarbonat zur Analyse (Schering-Kahlbaum) in einem sehr geringen Überschuß von verdünnter Salzsäure gelöst. Der Gehalt der Lösung an Calcium wurde in üblicher Weise durch Fällung als Oxalat und Bestimmung als Carbonat[5]) geprüft. 25 *ccm* der bereiteten Lösung entsprachen 0,1395 *g* CaO. Gewöhnlich wurden zu den Fällungsversuchen 25 *ccm* der Lösung genommen und vor der Fällung in Gegenwart von Rosolsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak (1:5) neutralisiert.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **9**, 11, 341 (1836); Repert. Pharm. **76**, 349 (1836). — [2]) Compt. rend. **156**, 1019 (1913). — [3]) Praktika **4**, 400 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 844 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **96**, 161 (1934). — — [5]) H. H. Willard und A. W. Boldyreff, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1888 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 384 (1931); siehe auch A. Ievinš und F. Ošis, diese Ztschrft. **120**, 401 (1940).

Nach D. Katakousinos[1]) erzielt man genaue Resultate, indem man $CaWO_4$ in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von NH_4Cl fällt. Unsere Orientierungsversuche zeigten aber schon, daß die Menge des gefällten Calciumwolframats in Abhängigkeit von der NH_3- und der NH_4Cl-Konzentration in der Lösung wechselt. Um diese Abhängigkeit besser zu studieren, wurde zuerst bei konstantem NH_4Cl-Gehalt die NH_3-Konzentration geändert.

Die verdünnte und gegen Rosolsäure mit Ammoniak (1:5) neutralisierte Analysenlösung, 0,1395 *g* CaO und 5 *g* NH_4Cl enthaltend, wurde in einem 400 *ccm*-Becherglas fast zum Sieden erhitzt; dann ließ man in die Flüssigkeit unter beständigem Rühren im Laufe von etwa 5 Min. 34 *ccm* einer 5%igen Lösung von $Na_2WO_4.2\,H_2O$ (Kahlbaum, zur Analyse) zusammen mit einer bestimmten Menge Ammoniak hinzutropfen. Das Volumen der Ca-Lösung wurde immer so gewählt, daß das Gesamtvolumen nach der Fällung 240 *ccm* betrug. Nach der Fällung erhitzte man die Lösung noch 10 Min. und ließ sie dann bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stdn. stehen. Dann filtrierte man die Lösung durch einen Filtertiegel, spülte den Niederschlag mit heißer 0,2%iger Na_2WO_4-Lösung aus und darauf noch mit heißem Wasser (etwa 100 *ccm*) nach, bis das Filtrat keine Cl'-Reaktion mehr zeigte. Während der Fällung muß man sich hüten, die Wände des Becherglases mit dem Glasstäbchen zu berühren, da sonst der Niederschlag fest am Glase haftet.

Die gewonnenen Resultate zeigt die Tabelle I, Nr. 1—5 (S. 290). Die in der Tabelle angeführten Wägungen sind Mittelwerte von 2—5 Bestimmungen.

Die einzelnen Resultate weichen um $\pm 0{,}0050$ *g* $CaWO_4$ vom Mittelwert ab. Die Niederschläge wurden zuerst bei 140° C (4 Stdn.) getrocknet und dann bei 820° C bis zum konstanten Gewicht geglüht. Die in der Tabelle I angegebene NH_3-Konzentration entspricht der maximal möglichen, nicht aber der tatsächlichen NH_3-Konzentration in der Lösung, da sich etwas Ammoniak während der Fällung und des nachfolgenden Erwärmens und Stehens verflüchtigt. Es ist aber anzunehmen, daß bei gleichen übrigen Umständen der tatsächliche Gehalt an Ammoniak in einem ungefähr konstanten Verhältnis zum zugesetzten Ammoniak stehen wird.

Die Menge des ausgefällten Calciumwolframats, in Abhängigkeit von der maximalen NH_3-Konzentration in der Lösung, ist in der Abb. 27 (S. 292) graphisch dargestellt.

Die Abhängigkeit der Menge des gefällten Calciumwolframats von der NH_3- und NH_4Cl-Konzentration in der Lösung.

Die obigen Versuche zeigen deutlich, daß mit der Vergrößerung der

[1]) Praktika 4, 400 (1932); durch Chem. Zentrbl **103**, I, 844 (1932).

Tabelle I.

Die Fällung des Calciums als Wolframat in Gegenwart von NH_4Cl und NH_3.

Nr.	CaO angewendet g	$CaWO_4$ (getrocknet bei 140°) gefunden g	$CaWO_4$ (geglüht bei 820° C) gefunden g	Glühverlust des $CaWO_4$-Niederschlages (140° C—820° C) g	Maximale Konzentration von NH_4Cl und NH_3 in der Lösung (G.-Mol./Liter)	Bemerkungen
1	0,1395	0,7322	0,7186	0,0136	0,39 G.-Mol. NH_4Cl; 0,012 G.-Mol. NH_3	Filtriert nach 12 Stdn.
2	(entspricht theoretisch 0,7167 g $CaWO_4$)	0,7298	0,7137	0,0161	,, ,, 0,11 ,, ,,	
3		0,7174	0,7019	0,0155	,, ,, 0,27 ,, ,,	
4		0,7102	0,6939	0,0163	,, ,, 0,54 ,, ,,	
5	—	0,6987	0,6836	0,0151	,, ,, 1,08 ,, ,,	
6	—	0,6907	0,6727	0,0180	0,038 G.-Mol. NH_4Cl; 0,27 G.-Mol. NH_3	
7	—	0,6997	0,6834	0,0163	0,19 ,, ,, ,, ,,	
8	—	0,7190	0,7025	0,0165	0,39 ,, ,, ,, ,,	
9	—	0,7167	0,7005	0,0162	0,58 ,, ,, ,, ,,	
10	—	0,7250	0,7087	0,0163	0,78 ,, ,, ,, ,,	
11	—	0,7282	0,7152	0,0130	1,56 ,, ,, ,, ,,	
12[1])	—	0,7352	Mittelwert 0,7182	Mittelwert 0,0163	,, ,, ,, ,, ,,	
13	—	0,7331			,, ,, ,, ,, ,,	
14	—	0,7351			,, ,, ,, ,, ,,	
15	—	0,7404	0,7197	0,0207	,, ,, ,, ,, ,,	
16	—	0,7408	0,7180	0,0228	,, ,, ,, ,, ,,	Nach der Fällung 1 Stde. erhitzt und dann filtriert.
17	—	0,7403	0,7173	0,0230	,, ,, ,, ,, ,,	
18	—	0,7117	0,7009	0,0108	0,39 G.-Mol. NH_4Cl; 0,27 G.-Mol. NH_3	10 Min. erhitzt und sofort filtriert.
19	—	0,7123	0,7013	0,0110	,, ,, ,, ,,	

20	—	0,7279	0,7063	0,0216	0,39 G.-Mol. NH_4Cl; 0,27 G.-Mol. NH_3	2 Stdn. erhitzt und dann filtriert.
21	—	0,7258	0,7059	0,0199	„ „ „ „	
22	—	0,7187	0,7035	0,0152	„ „ „ „	
23	—	0,7200	0,7032	0,0168	„ „ „ „	
24	0,1395	0,7322	0,7192	0,0130	0,39 G.-Mol. NH_4Cl; 0,012 G.-Mol. NH_3	Filtriert nach 12 Stdn.
25	—	0,7315	0,7192	0,0123	„ „ „ „	
26	—	0,7309	—	—	„ „ „ „	
27	—	0,7321	—	—	„ „ „ „	
28	—	0,7306	—	—	„ „ „ „	
29	—	0,7363	0,7191	0,0172	„ „ „ „	2 Stdn. erhitzt und dann filtriert.
30	—	0,7377	0,7204	0,0173	„ „ „ „	
31[2])	—	0,7040	0,6948	0,0092	0,39 G.-Mol. NH_4Cl; 0,027 G.-Mol. NH_3	10%iger Überschuß an Na_2WO_4
32	—	0,6931	0,6813	0,0118	„ „ „ „	20%iger „
33	—	0,7208	0,7031	0,0177	„ „ „ „	100%iger „
34	—	0,7246	0,7116	0,0130	„ „ „ „	300%iger „
35	—	0,7234	0,7101	0,0133	„ „ „ „	300%iger „
36	—	0,7297	0,7124	0,0173	0,39 G.-Mol. NH_4Cl; 0,012 G.-Mol. NH_3	20%iger „
37	—	0,7329	0,7169	0,0160	„ „ „ „	„ „
38	—	0,7363	0,7191	0,0172	„ „ „ „	100%iger „
39	—	0,7377	0,7204	0,0173	„ „ „ „	„ „
40	—	0,7427	0,7270	0,0157	„ „ „ „	300%iger „
41	—	0,7482	0,7340	0,0142	„ „ „ „	„ „

[1]) In den Versuchen 12—17 wurde ein Ammoniumchlorid (Schuchardt, DAB VI), das etwa 0,01% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ enthält, gebraucht; darum sind auch die Resultate etwas höher.

[2]) 31—35 filtriert nach 20 Stdn., 36—41 2 Stdn. erhitzt und dann filtriert.

NH_3-Konzentration die Menge des ausgefällten Calciumwolframats sich ständig vermindert.

Die Abhängigkeit der Menge des gefällten Calciumwolframats von der NH_4Cl-Konzentration bei konstanter NH_3-Menge.

Die Fällung wurde wie schon beschrieben, jedoch bei wechselndem NH_4Cl-Gehalt ausgeführt. Die gewonnenen Resultate sind in der Tabelle I, Nr. 6—11 (S. 290) vereinigt und graphisch in der Abb. 27 dargestellt. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 2—5 Beobachtungen. Im Gang der Kurve ist der Bruch charakteristisch, der auch bei anderen Versuchen immer zu beobachten war. Die Kurve zeigt genügend deutlich, daß bei Vergrößerung der NH_4Cl-Konzentration bei konstant gehaltenem NH_3-Gehalt die Menge des ausgefällten Calciumwolframats sich ständig vergrößert.

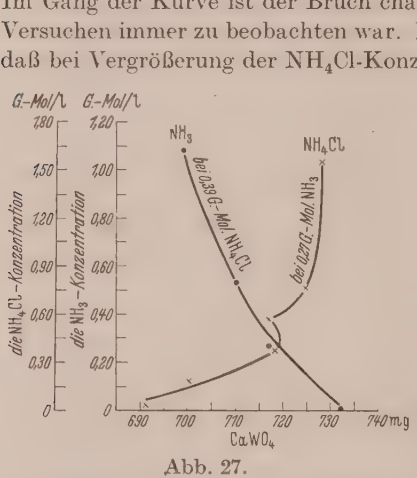


Abb. 27.

Die Abhängigkeit der Menge des ausgefällten Calciumwolframats von der maximalen NH_3-Konzentration.

Die Abhängigkeit der Menge des gefällten Calciumwolframats von der NH_3- und NH_4Cl-Konzentration weist auf eine gemeinsame Ursache hin — die Konzentration der Hydroxyl-Ionen. Das Gewicht des ausgefällten Calciumwolframats verkleinert sich bei Vergrößerung der Konzentration an Hydroxyl-Ionen und umgekehrt. Das Ammoniumchlorid spielt hierbei die Rolle eines Puffers. Bei kleinem Gehalt an NH_4Cl in der Lösung kann man darum leicht sehr schwankende Resultate erhalten. In solchen Fällen genügen schon einige Tropfen Ammoniak (1:5), um die Resultate von 0,7400 *g* $CaWO_4$ bis auf 0,700–0,6400 herabzudrücken. Wenn aber die Lösung einige Gramm NH_4Cl enthält, so vermindert sich die OH-Ionen-Konzentration vielfach und der Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (1:5) hat dann auf die Resultate keinen merklichen Einfluß.

Ähnliche Verhältnisse wurden auch in Lösungen beobachtet, die $NH_3 + CH_3COONH_4$ oder NaOH enthielten.

Der Einfluß anderer Faktoren auf die Ausfällbarkeit des Calciumwolframats.

Die Versuche Nr. 12—30 (Tabelle I, S. 290/291) zeigen die Gewichtsänderung des ausgefällten Calciumwolframats in Abhängigkeit von der Temperatur der zu filtrierenden Lösung und von der Zeit des Stehens.

Die Fällung erfolgte in der schon erwähnten Weise. Die so erhaltenen Zahlen (Versuche Nr. 12—17 und Nr. 24—30) zeigen, daß bei genügend gepufferten Lösungen die in der Hitze nach 1—2 Stdn. filtrierten $CaWO_4$-Niederschläge sich von denen in der Kälte nach 12 Stdn. filtrierten hauptsächlich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Ist die Lösung schwächer gepuffert (Versuche Nr. 20—23), so sind die in der Hitze filtrierten Niederschläge schwerer (der infolge der Verdunstung von Ammoniak geringeren Hydroxyl-Ionen-Konzentration wegen); erhitzt man aber nur 10 Min. nach dem Fällen und filtriert dann sofort, so sind die Resultate niedriger (Versuche Nr. 18—19), weil die Fällung in dieser Zeit nicht vollständig verlaufen zu sein scheint.

Die Versuche Nr. 31—41 (Tabelle I, S. 291) zeigen die Abhängigkeit des Gewichtes des gefällten Calciumwolframats vom Überschuß an Natriumwolframat. Man sieht, daß, unabhängig von der Erwärmungsdauer (nach dem Fällen) und der Zeit des Stehens, das Gewicht des Calciumwolframats bei wachsendem Überschuß an Na_2WO_4 sich ein wenig vergrößert. Allerdings sind die Resultate nur bei annähernd gleichen Hydroxyl-Ionen-Konzentrationen vergleichbar. Katakousinos[1]) hat wegen der größeren Schwankungen seiner Resultate diese Erscheinung nicht beobachtet und empfiehlt darum einen großen Überschuß des Fällungsmittels. In schwach gepufferten Lösungen und bei kleinem Überschuß an Na_2WO_4 streuen die Resultate stark.

Nimmt man statt NH_4Cl Ammoniumacetat, so beobachtet man prinzipiell ähnliche Erscheinungen. Die Reaktion der Analysenlösung muß nach dem Zugießen der Lösung von Na_2WO_4 gegen Methylrot mindestens neutral sein; in essigsaurer Lösung findet die Fällung nicht statt. Die gewonnenen Niederschläge enthalten annähernd auch dieselbe Wassermenge, sie sind nur etwas feiner und haften weniger fest an den Wänden des Becherglases.

Niederschläge gleicher Struktur fallen auch aus Lösungen, die keine Ammonium-Ionen, sondern nur NaOH bzw. NaCl enthalten, aus. Auch in diesem Falle beobachtet man ähnliche Gewichtsänderungen und denselben Wassergehalt. In allen Fällen beginnt die Fällung des Calciumwolframats dann, wenn die Lösung gegen Methylrot wenigstens neutral ist, denn sonst erfolgt die Fällung überhaupt nicht oder nur unvollständig und unter teilweiser Ausscheidung von freier Wolframsäure. Aus schwach saurer Analysenlösung läßt sich, wie Anthon[1]) gezeigt hat, noch $CaWO_4$ ausscheiden, weil das Natriumwolframat selbst alkalisch ist und ein Überschuß davon die geringen Mengen an Säure neutralisieren kann.

[1]) a. a. O.

Die Zusammensetzung des Calciumwolframatniederschlages.

Um die Zusammensetzung des ausgefällten Calciumwolframats festzustellen, wurde es analysiert. Die Resultate sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Die Zusammensetzung des ausgefällten Calciumwolframats.

Nr.	WO_3		CaO		CaO/WO_3		Maximale Konzentration an NH_4Cl und NH_3 in der Lösung (G.-Mol./Liter),
	gefunden %	theoretisch %	gefunden %	theoretisch %	gefunden	theoretisch	
1	79,83	80,53	19,13	19,46	0,2396	0,2417	0,39 NH_4Cl; 0,012 NH_3
2	79,09	80,53	19,53	19,46	0,2470	0,2417	0,39 NH_4Cl; 0,27 NH_3
3	77,98	80,53	19,82	19,46	0,2542	0,2417	0,39 NH_4Cl; 1,08 NH_3

Das Calciumwolframat wurde, wie auf S. 289 angegeben, gefällt und von der erkalteten Lösung nach 12 Stdn. abfiltriert. Die Resultate beziehen sich auf geglühtes Calciumwolframat (820° C). Bei der Analyse des Calciumwolframats wurde Wolframtrioxyd mit Salzsäure und Salpetersäure in Gegenwart von Cinchonin gefällt [1]) und in dem Filtrat Calcium als Oxalat bestimmt. Bei der Fällung des Calciumwolframats in essigsaurer Lösung ist, wie die Versuche zeigten, eine vorherige Trennung vom Cinchonin nicht notwendig.

Die Tabelle II zeigt, daß die Zusammensetzung des Calciumwolframatniederschlages von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Bei steigender Hydroxyl-Ionen-Konzentration wird der Quotient CaO/WO_3 größer. Die Gewichtsänderung der Niederschläge wird also durch die geänderte Zusammensetzung und nicht durch die Löslichkeit hervorgerufen. Die Löslichkeit der Niederschläge ändert sich nur wenig in Abhängigkeit von der gebrauchten Hydroxyl-Ionen-Konzentration (s. unten). Weiter scheint es, daß die Bildung von Polywolframaten die Erhöhung des WO_3-Gehaltes verursacht. Die Bildung von basischen Wolframaten oder von $CaCO_3$ kann ihrerseits den relativen Gehalt an CaO erhöhen. Dem reinen Calciumwolframat entspricht am nächsten die Zusammensetzung derjenigen Niederschläge, die in schwach alkalischer Lösung gefällt sind.

Der sich verflüchtigende Teil des Niederschlages ist Wasser [bestimmt nach Brush, Penfield [2])]. Dieses Wasser ist nicht als Konstitutionswasser von beigemengten Polywolframaten zu betrachten, denn die Menge

[1]) F. P. Treadwell - W. T. Hall, Analytical Chemistry II, 8. Aufl., S. 279 (1935). — [2]) F. P. Treadwell - W. T. Hall, Analytical Chemistry II, 8. Aufl., S. 455 (1935).

des Wassers ist so groß, daß der ganze Niederschlag dann als Polywolframat vorliegen müßte. Bei der experimentellen Prüfung ergab sich, daß das Wasser nicht bei einer bestimmten Temperatur abgegeben wird, sondern nur allmählich mit steigender Temperatur entweicht und sich vollständig nur bei etwa 820° C verflüchtigt. Die bei 140° C getrockneten, bei 820° C ausgeglühten Calciumwolframate und natürlicher Scheelit liefern vollkommen gleiche Röntgenogramme nach Debye-Scherrer. Die Interferenzlinien des geglühten Calciumwolframats und des Scheelits sind nur schärfer infolge der vollständigeren Ausbildung der Krystallite. Die Röntgenogramme nach Debye-Scherrer zeigen, daß bei der Entwässerung der Calciumwolframate durch Erhitzen keine Veränderungen in den Gittern stattfinden. Daraus kann man folgern, daß die Beimengungen von Polywolframaten oder anderen Stoffen zu dem in schwach basischer Lösung gefällten Calciumwolframat nur klein sein kann. Das Wasser ist höchst wahrscheinlich durch innere Absorption an $CaWO_4$ gebunden, wie das D. Balarew[1]) schon bei einigen anderen Niederschlägen gezeigt hat.

Zugleich mit der Verflüchtigung des Wassers und mit der Erhöhung der Glühtemperatur verstärkt sich auch die Fluorescenz des Calciumwolframats im Röntgenlicht; bei 140° C getrocknetes Calciumwolframat fluoresciert schwach, dagegen bei 820° C geglühtes stark. Diese Erscheinung ist schon früher beobachtet worden[2]).

Der durch Na_2WO_4 nicht gefällte Teil von $Ca^{\cdot\cdot}$ betrug etwa 1,2—2,1 *mg* CaO und konnte weder durch einen Überschuß des Fällungsmittels (300%), noch durch eine Erhöhung der Ammoniumchlorid-Konzentration wesentlich beeinflußt werden. In letzterem Fall steigt die Löslichkeit des Calciumwolframats etwas.

Die Verwendungsmöglichkeit der Wolframatmethode zur Bestimmung des Calciums.

Die bisherige Untersuchung zeigte, daß die Zusammensetzung des Calciumwolframats stark von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration in der Lösung abhängig ist. Streng genommen müßte man darum zur Berechnung des Calciumoxyds in jedem Falle einen anderen Faktor benutzen.

Die Tabelle I, Nr. 1—11 (S. 290) zeigt, daß die theoretisch geforderte Menge des Calciumwolframats gleich dem Gewicht des bei 140° C getrockneten Calciumwolframats ist, wenn die Lösung beim Fällen 0,39 G.-Mol. NH_4Cl und 0,27 G.-Mol. NH_3 im Liter enthält, dagegen gleicht das Gewicht des bei 820° C geglühten Calciumwolframats der theoretisch geforderten Menge bei Anwesenheit von 0,39 G.-Mol. NH_4Cl und 0,012 G.-Mol. NH_3 im Liter. Bei den erwähnten Konzentrationen an NH_3 und an NH_4Cl

[1]) Der disperse Bau der festen Systeme. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden (1939). [2]) E. Tiede und A. Schleede, Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 304 (1923).

können darum formell die bei 140° C getrockneten wie auch die bei 820° C geglühten $CaWO_4$-Niederschläge als reines Calciumwolframat angenommen werden. Zur Berechnung der Menge des Calciumoxyds läßt sich dann der theoretische Faktor 0,1947 gebrauchen. Die so erhaltenen Resultate (Tabelle III, S. 297) stehen den theoretischen Resultaten näher als die aus der richtigen Zusammensetzung der Niederschläge berechneten, vorausgesetzt, daß die Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ nicht viel größer ist als die hier angewendete. In diesem Falle kann man den richtigen Faktor gebrauchen und in normaler Weise die Löslichkeitskorrektur einführen. In formell ähnlicher Weise hat Saint-Sernin[1]) gearbeitet. Er fällt das Calciumwolframat in ammoniakalischer Lösung, trocknet es bei 100° C und erhält durch Multiplikation des Gewichtes mit 0,1944 die Menge des Calciumoxyds in der Analysenlösung. Es scheint jedoch, daß Saint-Sernin die wirkliche Zusammensetzung der Niederschläge nicht gekannt hat. Aus dem schon Gesagten folgt, daß die Resultate bei geringerer Konzentration an NH_3 und bei stärker gepufferten Lösungen konstanter und genauer ausfallen werden. Die Versuche bestätigen das vollkommen. Enthält die Lösung 0,39 G.-Mol. NH_4Cl und 0,27 G.-Mol. NH_3 im Liter, so schwanken die Resultate im Mittel um $\pm 0{,}5\%$ (Tabelle III, Nr. 1—10, S. 297).

Dagegen sind die mittleren Schwankungen kleiner als 0,1% [Tabelle III, Nr. 11—15 (S. 297) und Tabelle I, Nr. 24—28 (S. 291)], wenn in der Lösung 0,39 G.-Mol. NH_4Cl und 0,012 G.-Mol. NH_3 im Liter vorhanden sind. In den Versuchen Nr. 1—15 (Tabelle III, S. 297) wurde ein Natriumwolframatüberschuß von 100% gebraucht. Die Fällung und die weitere Bearbeitung der Niederschläge wurden in der auf S. 289 erwähnten Weise ausgeführt. Bei kleiner Konzentration an NH_3 kann man die Niederschläge von der erkalteten Lösung nach 12 Stdn. oder auch von der heißen Lösung nach 1—2 Stdn. abfiltrieren. Nach dem Glühen erhält man in beiden Fällen dasselbe Resultat [Tabelle III, Nr. 11—15 (S. 297)]. Schneller und bequemer ist der zweite Weg. Es ist ratsam, die Temperatur der Lösung nach der Fällung nicht wesentlich über 80° C steigen zu lassen. Ein 100%iger Überschuß an Natriumwolframat ist vollkommen genügend, bei einem Überschuß von 10—20% jedoch beginnen die Resultate stark zu schwanken.

Weiter ist es erwünscht, daß die Lösung auch bei kleiner Konzentration an NH_3 eine größere Menge von NH_4Cl enthält (siehe S. 292).

Die genauesten Resultate erhält man also dann, wenn das Calciumwolframat in schwach ammoniakalischer oder neutraler Lösung bei Anwesenheit einer größeren NH_4Cl-Menge gefällt und danach geglüht wird. Die geglühten Niederschläge haben annähernd die theoretische Zu-

[1]) a. a. O.

Nr.	CaO angewendet *g*	$CaWO_4$ gefunden *g*	CaO[1]) gefunden *g*	CaO gefunden %	Maximale Konzentration an NH_4Cl und NH_3 in der Lösung (G.-Mol./Liter)	Bemerkungen
1	0,1395	0,7180	0,1397	100,2	0,39 NH_4Cl; 0,27 NH_3	1–10. Die Niederschläge des Calciumwolframats werden nach 12 Stdn. filtriert und bei 140° C getrocknet.
2	,,	0,7187	0,1399	100,3	,, ,,	
3	,,	0,7170	0,1395	100,0	,, ,,	
4	,,	0,7154	0,1392	99,8	,, ,,	
5	,,	0,7176	0,1397	100,2	,, ,,	
6	,,	0,7135	0,1389	99,5	,, ,,	
7	,,	0,7200	0,1401	100,4	,, ,,	
8	0,2790	1,4372	0,2797	100,3	,, ,,	
9	0,1395	0,7208	0,1403	100,6	,, ,,	
10	,,	0,7162	0,1394	99,9	,, ,,	
11	0,2790	1,4363	0,2795	100,2	0,39 NH_4Cl; 0,012 NH_3	11–13. Kalt filtriert nach 12 Stdn., $CaWO_4$ geglüht bei 820° C.
12	0,1395	0,7192	0,1400	100,3	,, ,,	
13	,,	0,7192	0,1400	100,3	,, ,,	
14	,,	0,7191	0,1400	100,3	,, ,,	14–15. Heiß filtriert nach 2 Stdn., $CaWO_4$ geglüht bei 820° C.
15	,,	0,7204	0,1402	100,5	,, ,,	
16	0,01120	0,0567	0,01104	98,6	0,39 NH_4Cl; 0,27 NH_3	16–25. Kalt filtriert nach 12 Stdn., $CaWO_4$ getrocknet bei 140° C.
17	,,	0,0577	0,01123	100,3	,, ,,	
18	0,00560	0,0291	0,00566	101,1	,, ,,	
19	,,	0,0291	0,00566	101,1	,, ,,	
20	0,00280	0,0143	0,00278	99,0	,, ,,	
21	,,	0,0145	0,00282	101,0	,, ,,	
22	0,00168	0,0091	0,00177	105	,, ,,	
23	,,	0,0092	0,00179	106	,, ,,	26–33. Kalt filtriert nach 12 Stdn., $CaWO_4$ getrocknet bei 140° C.
24	0,00056	0,0030	0,00058	104	,, ,,	
25	,,	0,0033	0,00064	114	,, ,,	
26	0,1395	0,7487	0,1457	104,5	0,39 NH_4Cl; 0,27 NH_3	250 *ccm* der Lösung enthalten 5 *g* NaCl.
27	,,	0,7562	0,1472	105,5	,, ,,	
28	0,00560	0,0322	0,00627	111,9	,, ,,	50 *ccm* der Lösung enthalten 10 *g* NaCl.
29	,,	0,0321	0,00625	111,6	,, ,,	
30	,,	0,0290	0,00564	100,8	,, ,,	50 *ccm* der Lösung enthalten 10 *g* $NaNO_3$.
31	,,	0,0295	0,00574	102,5	Die Lösung ist neutral und enthält eine sehr kleine Menge an NH_4Cl	
32	0,1395	0,7082	0,1378	98,8	0,39 NH_4Cl; 0,27 NH_3	250 *ccm* der Lösung enthalten 7,5 *g* K_2SO_4.
33	,,	0,7010	0,1364	97,9	,, ,,	

[1]) Man multipliziert das Gewicht des Calciumwolframats mit 0,1947.

sammensetzung. Die so gewonnenen Resultate weisen viel kleinere Schwankungen auf als die nach Katakousinos[1]) erhaltenen. Beutelspacher[1]) hat dagegen von unserem Standpunkt aus die Fällung des Calciumwolframats unter möglichst optimalen Bedingungen durchgeführt.

Die Versuche 16—25 (Tabelle III, S. 297) zeigen die Bestimmung kleiner Calciummengen. Die Bestimmung erfolgte in der schon beschriebenen Weise. Das Volumen der fällbaren Lösung betrug 25—50 *ccm*, und es wurde zu jeder Fällung 0,1 *g* $Na_2WO_4.2\,H_2O$ gebraucht. Die Bestimmungsgenauigkeit liegt innerhalb der Wägungsfehler.

Die Versuche 26—32 (Tabelle III, S. 297) zeigen den Einfluß der Salze. In den Versuchen 28—31 wurde 0,1 *g* $Na_2WO_4.2\,H_2O$, in den anderen aber ein 100%iger Überschuß von $Na_2WO_4.2\,H_2O$ verwendet. Bei Anwesenheit von NaCl beginnt die Fällung auch bei einem sehr großem Überschuß an Natriumchlorid sofort, dagegen verzögert sich die Fällung ein wenig in Gegenwart von NO_3' und SO_4''. In Anwesenheit von NaCl sind die erhaltenen Resultate höher, da die $CaWO_4$-Niederschläge Cl' enthalten. In Gegenwart von $NaNO_3$ erhöhen sich die Resultate selbst bei sehr hohen Konzentrationen von Nitraten nur wenig.

Die Sulfat-Ionen erniedrigen die Resultate, weil in den Niederschlägen ein Teil der Wolframat-Ionen gegen Sulfat-Ionen ausgetauscht wird. Die Sulfat-Ionen sind dort leicht nachzuweisen. Diese glatte Fällung des Calciumwolframats bei sehr großem Überschuß von NaCl und $NaNO_3$ kann man somit zur Bestimmung der Calciumbeimengungen in den genannten Salzen benutzen.

Die Tabelle IV (S. 299) zeigt die Ergebnisse, die bei der Analyse von Gemischen von Calcium- und Magnesiumsalzen erhalten worden sind.

In den Versuchen 1, 2, 5, 6 wurde das Calciumwolframat aus 250 *ccm* Lösung mit 100%igem Überschuß an Natriumwolframat ausgefällt, in den Versuchen 3 und 4 dagegen aus 100 *ccm* Lösung mit 0,1 *g* $Na_2WO_4.2\,H_2O$ und in den Versuchen 7 und 8 aus 50 *ccm* Lösung mit derselben Menge Wolframat. Die Niederschläge wurden von der erkalteten Lösung nach 12 Stdn. abfiltriert und bei 140° C getrocknet. Die Menge des Calciumoxyds erhielt man nach Multiplikation des Gewichtes mit 0,1947. Die Filtrate wurden eingedampft; das Magnesium wurde als Magnesiumammoniumphosphat nach der Methode von B. Schmitz[2]) nach einmaliger Umfällung bestimmt. Die weitere Untersuchung der Niederschläge zeigte, daß das Magnesiumammoniumphosphat Calcium [bestimmt nach der Methode von W. F. Hillebrand[3])] und das Ca-Wolframat Magnesium

[1]) a. a. O. — [2]) F. P. Treadwell-W. T. Hall, Analytical Chemistry II, 8. Aufl., S. 80 (1935). — [3]) W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 488 (1935).

enthält. Die Trennungsresultate werden also hauptsächlich durch zwei Faktoren beeinflußt: durch die Menge des in Lösung gebliebenen Calciumwolframats und durch die mit dem Calciumwolframat zusammen gefällte Menge Magnesium.

Tabelle IV.

Die Trennung des Calciums vom Magnesium.

Die zu fällende Lösung enthält immer 0,39 G.-Mol. NH_4Cl und 0,27 G.-Mol. NH_3 im Liter.

Nr.	CaO, MgO eingewogen g	CaO gefunden g	MgO gefunden g	CaO gefunden %	MgO gefunden %	Bemerkungen
1	0,1395 g CaO; 0,1146 g MgO	0,1421	0,1118	101,9	97,6	CaO : MgO = 9 : 10 *)
2	0,1395 g CaO; 0,1146 g MgO	0,1422	0,1129	101,9	98,5	CaO : MgO = 9 : 10
3	0,01400 g CaO; 0,1146 g MgO	0,01473	0,1150	105,2	100,3	CaO : MgO = 9 : 100
4	0,01400 g CaO; 0,1146 g MgO	0,01471	0,1156	105,1	100,9	CaO : MgO = 9 : 100
5	0,1395 g CaO; 0,01146 g MgO	0,1404	0,0123	100,6	107,3	CaO : MgO = 9 : 1
6	0,1395 g CaO; 0,01146 g MgO	0,1402	0,0120	100,5	104,7	CaO : MgO = 9 : 1
7	0,00140 g CaO; 0,1146 g MgO	0,00132	0,1150	94,5	100,3	CaO : MgO = 9 : 1000
8	0,00140 g CaO; 0,1146 g MgO	0,00130	0,1145	93,1	99,9	CaO : MgO = 9 : 1000

*) Das Verhältnis bezieht sich auf Gramm-Moleküle.

Die erzielten Resultate fallen deswegen meistens zu hoch oder zu niedrig aus, je nach dem in der Lösung herrschenden Verhältnis des Calciums zum Magnesium. Nur in solchen Fällen, in denen sich die Fehler gegenseitig kompensieren, kann man auch fast richtige Resultate erlangen (Tabelle IV). Zur Trennung des Calciums vom Magnesium kann jedoch die Methode **nicht** empfohlen werden.

Zusammenfassung.

Das Gewicht und die Zusammensetzung des ausgefällten Calciumwolframats sind abhängig von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration in der Lösung. Der Calciumwolframatniederschlag enthält ungefähr 2% Wasser, das nur bei etwa 800—900° C vollständig entweicht. Sehr konstante

Resultate erhält man, wenn man das Calciumwolframat in streng definierter, schwach ammoniakalischer oder neutraler Lösung mit einem 100%igen Überschuß an Na_2WO_4 fällt und darauf bei 800—900° glüht. Die Zusammensetzung der gewonnenen Niederschläge entspricht nicht genau der theoretischen. Ein sehr großer Mangel der Methode ist die verhältnismäßig große Löslichkeit des Calciumwolframats, was bei genauen Arbeiten zu beachten ist. Wegen dieser Löslichkeit kann man die Wolframatmethode, entgegen der Angabe von Katakousinos, nicht zur Trennung des Calciums vom Magnesium benutzen. Die gravimetrische Bestimmung des Calciums nach der hier geprüften Methode bietet keinen Vorteil gegenüber der Oxalat- und Sulfatmethode, sondern eher mehrere Nachteile. Die Methode kann jedoch eine größere Bedeutung bei der colorimetrischen Bestimmung kleiner Calciummengen erlangen, wie das schon Beutelspacher gezeigt hat.

Riga, Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Apparate. Eine 10 *l*-Meßflasche für volumetrische Lösungen beschreibt F. J. Reithel[1]). In den Hals einer 12 *l*-Flasche aus Pyrexglas setzt man durch einen Gummistopfen, der groß genug ist, daß er gerade eben mit dem Flaschenhals abschneidet, eine graduierte Pipette ein. Man füllt nun genau 10 *l* Wasser (oder eine andere gewünschte Flüssigkeit) bei Zimmertemperatur in die Flasche und schiebt dann die Pipette in der Bohrung des Stopfens so zurecht, daß sie kaum die Flüssigkeitsoberfläche berührt. Benutzt man eine 10 *ccm*-Pipette, so werden die Graduierungsstriche nahe dem oberen Ende zum Teil durch den Stopfen bedeckt sein, so daß, wenn die Pipette gerade die Flüssigkeitsoberfläche berührt, die untere Fläche des Stopfens mit irgendeiner Marke der Einteilung der Pipette, z. B. 2,2 *ccm*, übereinstimmt. Nun kann die Pipette augenblicklich wieder richtig eingestellt werden, indem man die Unterfläche des Stopfens auf die betreffende Marke einstellt. — Ein beliebiges Volumen in der Flasche wird mit einem Teilstrich auf der Pipette übereinstimmen, wobei die Ablesungen mit größerem Volumen zunehmen, während man die Pipette in dem Stopfen aufwärts schiebt, und man kann so eine einfache Tabelle herstellen, die für verschiedene Volumina die Ablesungen verzeichnet. Die Pipette selbst wird niemals in die Flüssigkeit eingetaucht. Wenn man den Apparat sorgfältig eicht, so kann man das Volumen auf $\pm$ 5 *ccm* genau messen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 159 (1940).

Ein Thermometer für tiefe Temperaturen (Abb. 28) haben A. Farkas und L. Farkas[1]) empfohlen. Es besteht aus dem äußeren Rohr A von 6 *mm* Durchmesser, dem inneren Rohr E von 3 *mm* Durchmesser und 250 *mm* Länge und dem unteren Rohr C von 6 *mm* Durchmesser und 200 *mm* Länge. D als der oberste Teil von C ist ausgezogen und hat an dem zu einer Schlinge gebogenen Ende eine kleine Öffnung, wodurch einerseits verhindert wird, daß Quecksilber in B nach dem Rohr C übertritt, während andererseits die Verbindung zwischen B und C gesichert ist. Das Rohr E ist an das kurze Glasstabstückchen F angeschmolzen, das seinerseits wieder an die Innenwandung des Rohres A angeschmolzen ist. Die capillare Spitze G von Rohr E verhindert, daß Quecksilber aus E heraus entweicht, falls das Thermometer in der waagerechten Lage gehalten wird. — Man füllt das Thermometer wie folgt: Nachdem man genug Quecksilber eingefüllt hat, bringt man das Instrument in die waagerechte Lage mit der Schlinge D nach aufwärts und macht dann luftleer. Hierauf bringt man das Thermometer in die senkrechte Lage, gibt die thermometrische Substanz, z. B. Kohlendioxyd, bis zu einem Druck von 400—500 *mm* zu, verdichtet es und schmilzt dann das Thermometer bei a ab. — Man kann das Thermometer entweder empirisch eichen oder unter Anwendung der bekannten Dampfdrucke der Thermometerflüssigkeiten. Im letzteren Falle hat man auf die Capillardepression des Quecksilbers in Rohr E Rücksicht zu nehmen. — Ein Thermometer der angegebenen Dimensionen reicht über 15—25°, je nach dem Gas, mit dem es gefüllt ist (Tabelle). Zehn Thermometer mit den in der Tabelle verzeichneten Substanzen werden nahezu jeden Bereich bis zu Temperaturen bis — 215° C umfassen. Ist einmal ein Thermometer gefüllt und zugeschmolzen, so kann es wie jedes gewöhnliche Quecksilberthermometer gehandhabt werden; das gilt allerdings nicht für den Fall, daß man es in horizontaler Lage hält.

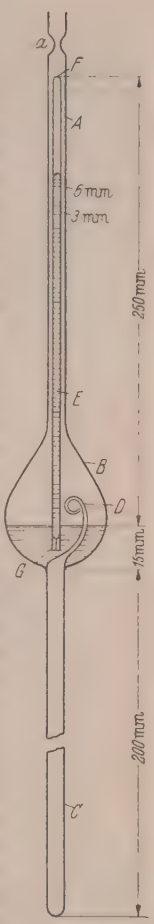


Abb. 28.

Substanz	Temperaturbereich	Substanz	Temperaturbereich
Pentan . . .	+ 5° bis — 35°	Äthylen . .	— 122° bis — 150°
Butan	— 35° bis — 73°	Stickoxyd .	— 159° bis — 175°
Propan . . .	— 71° bis — 100°	Methan . .	— 175° bis — 188°
Kohlendioxyd	— 93° bis — 112°	Sauerstoff .	— 193° bis — 205°
Äthan	— 112° bis — 140°	Stickstoff .	— 205° bis — 215°

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 296 (1940).

Ein abgeändertes Extraktionsrohr nach Röhrig schildern C. W. Sullens und W. Rankin[1]). Sie teilen die Gründe für die Fehlergebnisse mit dem bisher üblichen Apparat nach A. Röhrig[2]) mit und beschreiben die von ihnen vorgeschlagene Abänderung (Abb. 29). Ein Stück eines Probierrohres A ist an einen Glashahn B angeschmolzen und diese Vorrichtung wieder an den Oberteil des Röhrigrohres C. Dazu muß der Oberteil des Röhrigrohres etwas verengt werden, damit das dort vorhandene Loch in der Wandung wegfällt und der Durchmesser dem der Glashahnröhre angepaßt wird. Das Proberohr faßt etwa 20 *ccm* nach dem Anschmelzen, die Bohrung des Glashahnes hat 3 *mm* Durchmesser. Man kann mit dieser neuen Form des Apparats sorgfältiger mischen und schütteln und auch den Gasdruck kontrollieren, der sich in der Röhre entwickelt. Bei sorgfältigem Arbeiten mit dem Glashahn kann man den Druck langsam herauslassen und das Rohr abblasen, ohne etwas von dem Muster zu verlieren.

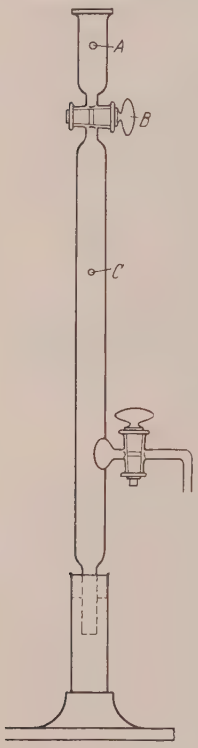


Abb. 29.

Eine Filtrierhilfe gibt A. L. Olsen[3]) an: Für dickflüssige und feste Fette ist die Reinigung durch Filtration bei Zimmertemperatur schwierig und oft nur unter Zusatz von heißen Lösungsmitteln ausführbar; auch fälscht die Gegenwart höher schmelzbarer Anteile das Ergebnis der Filtration. Der Verfasser empfiehlt daher eine einfache Heizvorrichtung für den zum Filtrieren benutzten Büchnertrichter; man schneidet eine passende Blechflasche A so ab, daß sie den für die Filtration benutzten Büchnertrichter B umschließt, wie die Abb. 30 zeigt, und mit einem Gummistopfen am Büchnertrichter festgehalten wird. Mittels eines Bunsenbrenners C kann man die in dem so gebildeten Raum befindliche Flüssigkeit, Wasser oder hochsiedendes Öl auf höhere Temperatur bringen, und ein eingelötetes Röhrchen d bringt durch einströmende Druckluft den notwendigen Umlauf der Heizflüssigkeit zustande. Das Ganze wird mittels eines geeigneten Stativs in seiner Stellung gesichert.

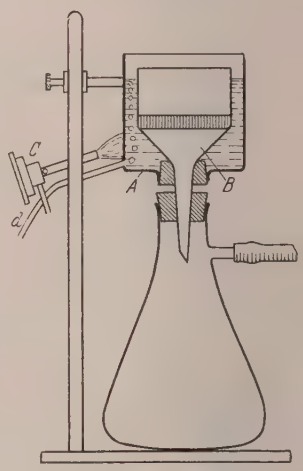


Abb. 30.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 291 (1940). — [2]) Vgl. dies Ztschrft. **48**, 781 (1909). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 254 (1940)

Eine magnetische Schüttelvorrichtung hat S. Kiyomizu[1]) empfohlen. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Einen Ganzglasdestillationsapparat mit automatischer Schwimmerzuführung beschreibt G. F. Liebig jun.[2]). Der Apparat (Abb. 31) besteht aus einem 2 *l*-Destillationsrundkolben A mit Übergangsrohr und Schliffverbindung zum Kühler. Seitlich in der Nähe des Bodens führt ein angeschmolzenes Verbindungsrohr zu einem gleichfalls seitlich angeschmolzenen Reagensrohr B (38 × 200 *mm*), so daß das Verbindungsrohr von A nach B abfällt und keine heiße Flüssigkeit von A nach B gelangen kann. Der Flüssigkeitsstand in A wird festgehalten durch den Schwimmer C, der aus einem zugeschmolzenen und oben mit einem massiven Glasstab versehenen Pyrexglas-Reagensglas von 26 *mm* Durchmesser besteht. Das obere Ende des Glasstabes ist leicht zugespitzt und in Ge-

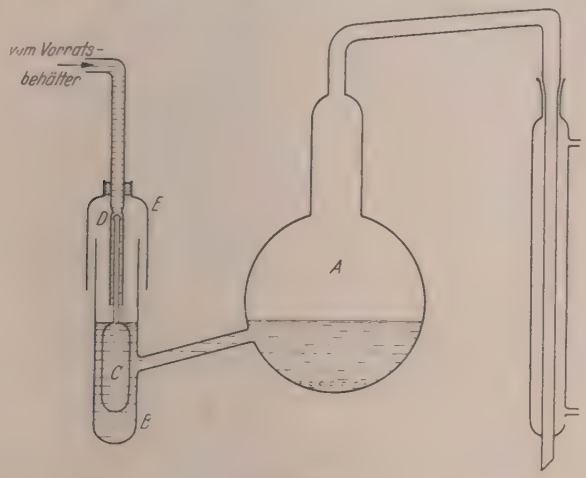


Abb. 31.

stalt eines dichten Stempels gegen die Einschnürung D zugeschliffen, mit der die Glasrohrzuführung aus dem Vorratsgefäß endigt. Ein Glasfläschchen E mit abgesprengtem Boden bildet einen Schutz über dem Oberteil des Rohres B. Hebt oder senkt sich diese Schwimmerventilvorrichtung, so wird der Flüssigkeitsspiegel in A an seiner gewünschten Stelle gehalten. Der Hals des Kolbens A ist eingezogen und an das Übergangsrohr angeschmolzen. Auf dem Boden des Kolbens liegen einige kleine Perlen, die das Stoßen verhindern. Man kann mit dem Apparat und einer elektrischen Heizplatte von 500 Watt stündlich 500 *ccm* doppeltdestilliertes Wasser herstellen; der Apparat kann lange ohne Aufsicht bei genügend großem Zulaufvorrat und Raum für das Kondensat betrieben werden. Gelegentlich ist er auseinanderzunehmen und zu reinigen. Man kann auch andere Flüssigkeiten mit dem Apparat

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 174 (1940). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 174 (1940).

destillieren; für flüchtige Flüssigkeiten ist es dann zweckmäßig, einen Kühlmantel um das Probierrohr B anzubringen.

Einen Destillationsapparat zur Bereitung metallfreien destillierten Wassers geben J. S. Mc Hargue und E. B. Offutt[1]) an. Um die Forderung nach einem destillierten Wasser, das 1 Teil Gesamtmetalle auf 1 Billion oder weniger Teile Wasser enthält, zu erfüllen, haben die Verfasser folgenden Destillationsapparat gebaut: In einem aus verzinntem Kupferblech bestehenden, mit Messingplatten als Boden und Deckel versehenen Dampfentwickler wird mittels einer mit Dampf geheizten Schlange Wasser verdampft. Der Dampf steigt durch ein schräg aufwärts führendes Porzellanübergangsrohr an einigen Prellscheiben als Tropfenfängern vorüber zu einer Porzellankappe auf, wird in einem darunter anschließenden Quarzglaskondensationsrohrkörper von besonderer Form, dessen Querschnitt aus Abb. 32 zu ersehen ist und der in einem ebenfalls aus verzinntem Kupferblech gefertigten und mit Messingdeckel und Messingboden versehenen Kühler eingesetzt ist, kondensiert; das Kondensat wird einem Behälter aus säurefestem Steinzeug von 100 *l* Inhalt zugeleitet. Der Apparat leistet stündlich 4 *l* metallfreien Destillats von der Temperatur des Kühlwassers, jedoch kann man die Leistung auf 13—15 Stundenliter steigern, wenn man das Destillat mit 80—90° C ablaufen läßt. Die der Arbeit beigegebenen Abbildungen zeigen, daß zwei Behälter zum Auffangen des Destillates vorgesehen sind, die durch ein Heberrohr verbunden sind. Der Apparat bedarf bei regelmäßiger Dampfzufuhr kaum der Überwachung. Die Behälter stehen in einem mit Blei ausgekleideten Becken mit Ablaufrohr für den Fall eines Überlaufens. — Die Verfasser fanden bei der Prüfung des Destillates 0,00029 *g/l* und 0,00037 *g/l* Verdampfungs- und 0,0001 *g/l* und 0,00015 *g/l* Glührückstand. Das meiste davon war Kieselsäure, die von dem Quarz und dem Pyrexglas, das zum Eindampfen der Proben benutzt wurde, in Lösung gegangen war. Eine Prüfung auf Eisen nach der Rhodanmethode verlief negativ, woraus zu schließen ist, daß der Eisengehalt, wenn überhaupt vorhanden, geringer als 0,5 Teile je Million war, nämlich unter der Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion. Nach der Dithizonmethode für „Gesamtmetalle", wie sie P. R. Stout und D. I. Arnon[2]) beschreiben, fanden die Verfasser 0,2 Teile Gesamtmetalle je Billion. Sie bestimmen das Leitfähigkeitsvermögen zu $2{,}88 \times 10^{-6}$ reziproke Ohm.

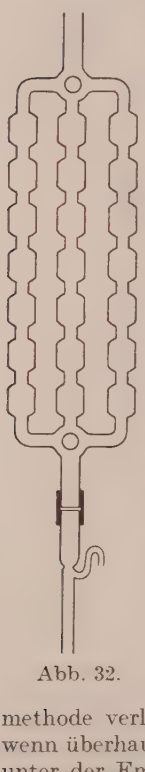


Abb. 32.

Einen einfachen Apparat für beschleunigte Sublimation beschreibt A. J. Bailey[3]) wie folgt: Der Apparat besteht aus einem

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 157 (1940). — [2]) Americ. Journ. Botany **26**, 144 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 194 (1940).

Destillationskolben mit seitlichem Ansatzrohr am Hals und einem geraden Destillationsvorstoß mit eingezogenem Ende. Man bringt das zu sublimierende Material in den Kolben, setzt mittels eines Gummistopfens den mit einem Baumwollpfropf versehenen Vorstoß in das obere Ende des Kolbenhalses dicht ein und befestigt den ganzen Apparat so an einem Stativ, daß er in einem Winkel von 45° geneigt steht. In der Praxis benutzt man einen 60 *cm* langen Vorstoß und stößt den Baumwollepfropf bis unter das Seitenrohr. Dann heizt man den Kolben bis zur gewöhnlichen Sublimationstemperatur und läßt einen Luftstrom den Apparat durchstreichen, entweder Druckluft durch das Ansatzrohr am Kolben oder Saugluft am oberen Ende des Destillationsvorstoßes. Die kühle Luft kühlt die vergasten Anteile ab und führt die sublimierten Teilchen in den Destillationsvorstoß, wo sie durch den Wattepfropf zurückgehalten werden. — β-Naphthol, das einen Dampfdruck von etwa 3 *mm* bei seinem Schmelzpunkt (122°C) hat, sublimiert in dieser Vorrichtung mit einer Geschwindigkeit von fast 1 *g* je Minute. Die Temperatur hält man etwas über dem Schmelzpunkt, man läßt aber genug kalte Luft zuströmen, um das abgesetzte feste Material vom Schmelzen abzuhalten. Das β-Naphthol wird in reinem Zustand abgesetzt und kann leicht aus dem Rohr herausgebracht werden. Im Vergleich mit gewöhnlicher Sublimation oder Destillation unter Atmosphärendruck oder im Vakuum mit Spritzen und Festwerden in Kühlrohr, Hals und an den Kolbenwänden ist die angegebene Methode rascher und bequemer, führt zu reinem Produkt und vermeidet kompliziert zusammengesetzte Apparate und umständliche Verfahren.

Einen ganz aus Glas bestehenden Kugelventilrührer hat S. Liotta[1]) konstruiert. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

K. Fresenius.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Edith Nadler.

Alkohole. Eine colorimetrische Prüfung auf freien Alkohol in Estern, Äthern und Ketonen hat E. G. Kellett[2]) beschrieben. Die angewendete Methode ist eine Modifikation der Prüfung nach H. Agulhon[3]): ihre erweiterte Anwendung auch auf die Prüfung von Äthern und Estern, die mit Wasser nicht mischbar sind, ist dadurch möglich, daß als Reagens eine 5%ige Lösung von Salpetersäure in Eisessig dient. Die Reaktion wird im allgemeinen von primären und sekundären Alkoholen gegeben.

Ausführung als qualitativer Test: 5 *ccm* der Probe vermischt man mit 10 *ccm* des möglichst frisch bereiteten Reagenses (hergestellt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 173 (1940). — [2]) Analyst **62**, 728 (1937). — [3]) Bull. Soc. chim. de France [4] **9**, 881 (1911); vgl. diese Ztschrft. **51**, 775 (1912).

aus 5 *ccm* konz. Salpetersäure, die mit Eisessig auf 100 *ccm* aufgefüllt werden), fügt 0,1 *ccm* einer 15%igen wäßrigen Kaliumchromatlösung hinzu und schüttelt das Ganze heftig. Enthält die Probe 0,5 *ccm* Alkohol, so schlägt die Farbe der Lösung sehr rasch nach Blau um, während sie bei völliger Abwesenheit von Alkohol mindestens ½ Stde. lang unverändert bleibt.

Zur quantitativen Ausführung der Prüfung geht man so vor, daß man mit einem gründlich gereinigten Teil der gleichen Probe vergleicht, der bei der qualitativen Analyse ein negatives Resultat ergab. Man fügt nun bei der Untersuchung zu dem gereinigten Muster 0,5 *ccm* 20%igen Alkohol zu, zu der Probelösung 0,5 *ccm* Wasser, gibt in jedes Proberöhrchen möglichst gleichzeitig 10 *ccm* des Salpetersäurereagenses und 0,1 *ccm* der Chromatlösung, schüttelt jedesmal gut um und vergleicht. Sobald die Farbe der Kontrollösung dann noch klar blau ist, enthält die Probe weniger als die Kontrolle, also weniger als 2% Alkohol.

Durch Variierung der angesetzten Proben und der zugefügten Alkoholmengen lassen sich Alkoholgehalte von 0,2—2% bestimmen.

Die Analyse von Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol, wobei kleine Mengen von Methylalkohol und Äthylalkohol in wäßriger Lösung nebeneinander bestimmt werden sollten, hat E. J. Harris[1]) nach folgender Überlegung durchgeführt: Bei der Dichromatoxydation des Methanols führt die Oxydation bei geringer Säurekonzentration zuerst nur bis zur Ameisensäure, die erst bei erneutem Zusatz von Oxydationsmittel weiter zu CO_2 oxydiert wird. So kann durch zwei aufeinanderfolgende Oxydationen (1. Alkohole ⟶ Säuren; 2. Ameisensäure ⟶ Kohlendioxyd) die Summe der Alkohole und hierauf der Anteil des Methylalkohols durch die bestimmte Ameisensäure festgestellt werden.

Arbeitsgang: Ungefähr 20 *ccm* der zu analysierenden Lösung mit einem Gehalt von 0—5 . 10^{-4} G.-Mol an Alkoholen versetzt man mit einem gemessenen Überschuß (etwa 15 *ccm*) von 0,2 n-Kaliumdichromatlösung und 10 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und erhitzt das Ganze 25 Min. lang in einer Druckflasche auf dem Wasserbad; nach dem Abkühlen wird der Überschuß an Kaliumdichromat nach Zusatz einer bestimmten Menge EisenII-sulfat durch Zurücktitrieren mit Kaliumdichromatlösung ermittelt, unter Anwendung eines äußeren Indikators. Auf 1 Mol Alkohol werden 4 Äquivalente Sauerstoff verbraucht.

Die weitere Oxydation der nun neben der Essigsäure vorhandenen Ameisensäure erfolgt durch neuerlichen Zusatz von Kaliumdichromat (es genügt die Hälfte der früher angewendeten Menge) und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure; man kocht 15 Min. am Rückflußkühler, kühlt und bestimmt den Überschuß an Kaliumdichromat auf jodometrischem Weg. Bei dieser Oxydationsstufe verbraucht der Methylalkohol 2 Äquivalente Sauerstoff auf 1 Mol.

Man kann die Operationen auch an zwei aliquoten Teilen der Probelösung ausführen, nur muß man dann zum zweiten Anteil ungefähr 1½mal soviel Dichromat hinzufügen als zum ersten Anteil.

[1]) Analyst **62**, 729 (1937).

Geringe Mengen Isopropylalkohol stören nicht erheblich, während Propylalkohol stärkere Störungen verursacht.

In der Reihe der polarographischen Untersuchungen mit der Quecksilberkathode gibt A. Zapletálek[1]) als 77. Mitteilung eine Methode zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol an. Die Arbeitsweise ist auf qualitative und halbquantitative Bestimmungen von Methanol in Äthylalkohol anwendbar. Ersteres wird zu Formaldehyd oxydiert und nachher polarographisch bestimmt. Man geht dazu folgendermaßen vor: 2 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die günstigerweise 1—10% Methanol enthalten soll, werden mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert; diese Lösung wird $^1/_2$ Stde. bei 60°, 1—1.6 Volt und 0,015—0,020 Amp. anodisch oxydiert. Von dieser Lösung wird 1 *ccm* mit Wasser auf 4 *ccm* aufgefüllt und destilliert. 1,9 *ccm* der Endfraktion werden mit 0,1 n-Lithiumhydroxydlösung alkalisch gemacht und polarographisch untersucht. Die bei 1,6 Volt auftretende Wellenhöhe zeigt die Menge Formaldehyd an, die dann ihrerseits 0,1% der ursprünglich in der Flüssigkeit vorhandenen Methanolmenge gleichkommt. Die Aufnahme einer Eichkurve ist erforderlich.

L. Borellini[2]) hat über die Wasserbestimmung in absolutem Alkohol Untersuchungen angestellt. Zur Vermeidung von Fehlern, wie sie bei dem Verfahren nach F. Schütz und W. Klauditz[3]) durch unvollkommene Absorption des Acetylens und nicht quantitative Fällung der Kupferverbindung auftreten, verfährt der Verfasser so, daß er das gebildete Acetylen durch einen trockenen, kohlendioxydfreien Luftstrom in ein Péligotrohr, das mit Ilosvayreagens[4]) gefüllt ist, treibt. Vor dem Péligotrohr befindet sich ein schräg aufwärts gerichteter Liebigkühler, und das Gaseinleitungsrohr reicht bis annähernd in die Mitte des Kühlers. Der erhaltene Niederschlag wird in einen Glastiegel abfiltriert, bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen, in schwefelsaurer EisenIII-sulfatlösung gelöst und das gebildete EisenII-sulfat mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Methode kann auch zur Bestimmung von Wasser in Benzol und Benzin Verwendung finden. Der Fehler übersteigt nicht 1% des in der Probe enthaltenen Wassers.

Nach einem kurzen Überblick über die zur Zeit in Anwendung befindlichen Verfahren zur Bestimmung von Methanol, Aceton und Isopropylalkohol in alkoholischen Lösungen schreibt Walter Meyer[5]) über eine neue Methode zur einwandfreien Erkennung von Methylalkohol oder (und) Isopropylalkohol in weingeisthaltigen Präparaten. In dem möglichst wasserfreien Alkohol (bzw. in entsprechenden zu untersuchenden Fraktionen) löst man möglichst viel Kaliumhydroxyd und gibt nach dem Abkühlen Schwefelkohlenstoff und Äther zu; das so gebildete

[1]) Coll. Trav. chim. Tchéchoslovaquie **11**, 28 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 338 (1939). — [2]) Atti Mem. Acad. Sci. Padova **52**, 175 (1936); Ind. saccarif. ital. **29**, 438 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2042 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **91**, 215 (1933). — [4]) L. Ilosvay, vgl. diese Ztschrft. **40**, 123 (1901). — [5]) Riechstoffind. und Kosmet. **13**, 131 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 5017 (1939).

Xanthogenat ist durch eine für den betreffenden Alkohol charakteristische Jodzahl und den Schmelzpunkt identifizierbar. (Die Originalarbeit soll nach Angabe des Zentralblattreferates die charakteristischen Jodzahlen der verschiedenen Alkohole angeben.)

Die quantitative Analyse eines Gemisches aus Äthylalkohol, Äthyläther und Wasser hat A. N. Jusichin[1]) beschrieben. Man wägt in ein U-Rohr eine Probe ein und verdampft sie im trockenen Kohlendioxydstrom; hierbei wird das Wasser in einem Calciumchlorid-Rohr, der Alkohol in einem Phosphorpentoxyd-Rohr durch Gewichtszunahme bestimmt. Die Menge des vorhandenen Äthers ergibt sich aus der Differenz.

Die Anwendung der Trübungsmethode zur Bestimmung des Wassers in Alkoholen brachte G. Lazzari[2]) zur Ausarbeitung einer Methode zur raschen Bestimmung des Wassers im Butylalkohol. Unter Hinweis auf die Arbeit von C. D. Bogin[3]) wird folgender Arbeitsgang vorgeschlagen:

20 *ccm* des zu untersuchenden Butylalkohols werden mit 2 *ccm* einer Benzol-Aceton-Mischung (2:1) in einer 50 *ccm*-Stöpselflasche unter stetem Umschütteln mit destilliertem Wasser bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung titriert. Die Berechnung geschieht folgendermaßen:

$$\text{Vol.-\% Wasser} = -4{,}27\ n + 15{,}8,$$

wobei n die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Wasser ist; die Temperatur soll 16° betragen. Liegt die Temperatur etwas über oder unter 16°, dann wird die Formel abgeändert:

$$\text{Vol.-\% Wasser} = -4{,}27\ n + 15{,}8 + 0{,}07\ (t-16),$$

wobei t die Versuchstemperatur ist.

Die Bestimmung von Glykol oder Glycerin in verdünnten Lösungen, die oxydierbare Verunreinigungen enthalten, hat W. E. Shaefer[4]) ausgearbeitet. Die chemische Ähnlichkeit der beiden Substanzen bedingt es, daß für beide Körper dieselben Verfahren Anwendung finden; die gebräuchlichsten dieser Reaktionen sind die Dichromatoxydation und das Acetinverfahren mit nachfolgender Verseifung. Zur erfolgreicheren Anwendung der Dichromatoxydation muß die Versuchslösung frei von oxydierbaren Verunreinigungen und Chloriden sein; zur Anwendung der Bestimmungsmethode über das Acetin müssen die Lösungen einen Gehalt von mindestens 40—50% Glycerin aufweisen. Die vorliegende Arbeit beschreibt nun die Bestimmung von Glykol in 1—5%iger wäßriger Lösung bei gleichzeitigem Vorhandensein oxydierbarer Verunreinigungen unter Anwendung von Pyridin und Essigsäureanhydrid, wobei die Anreicherung von Glykol in der wäßrigen Lösung bis zu einer für die Reaktion brauchbaren Konzentration durch azeotrope Destillation erreicht wurde. Auf Grund einer Reihe von Versuchen erwies sich folgender Arbeitsgang als der vorteilhafteste:

50 *ccm* der Probelösung, die 2,5 *g* (oder weniger) Glykol enthalten

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1013 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 198 (1939). — [2]) Chim. e Ind. (Milano) **21**, 68 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3775 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **80**, 62 (1930). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 449 (1937).

sollen, werden von allen Substanzen befreit, die Hydrate oder Additionsverbindungen mit Glykol bilden; unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator wird nun die Probelösung neutralisiert und mittels einer 3-Kugel-Kolonne bis auf ungefähr 10 *ccm* eingeengt. Man verschließt nun die Kolonne oben, fügt 50 *ccm* über Natronlauge getrocknetes Pyridin hinzu und destilliert, bis die Temperatur 110° erreicht hat. Hierauf spült man den Kühler mit ungefähr 10 *ccm* Pyridin nach und gibt aus einer automatischen Pipette 25 *ccm* des ungefähr 2,6 n-Pyridin-Essigsäureanhydrid-Reagenses hinzu. (Unter Umständen kann man auch den Destillationsrückstand mit Pyridin auf 100 *ccm* auffüllen und einen aliquoten Teil mit obigem Reagens behandeln.) Man erwärmt nun das Reaktionsgemisch vorsichtig 15 Min. lang, versetzt die warme Lösung unter Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit 20—30 *ccm* Wasser, spült das Kühlrohr und kühlt schließlich mit Leitungswasser. Unter stetem Umschütteln wird nun mit annähernd n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert, wobei man darauf achten muß, daß nicht übertitriert wird und daß das gebildete Acetat nicht verseift wird. Man behandelt 25 *ccm* des Reagenses in der gleichen Weise, um den Blindwert zu ermitteln.

Die Herstellung des Reagenses erfolgt durch Behandeln von 154 *ccm* Essigsäureanhydrid mit 1 *l* trockenem Pyridin.

Diese Bestimmungsmethode kann auf Glykol- bzw. Glycerin-Wasser-Gemische oder auf Mischungen mit einem anderen Lösungsmittel Anwendung finden, das höher als 110° siedet und keine anderen, nicht flüchtigen Verunreinigungen enthält, die ebenfalls acetylierbar sind.

Die Berechnung des Prozentgehaltes an Glykol erfolgt nach folgender Formel:

$$\% \text{ Glykol} = \frac{(A-B) \cdot \text{Normalität der Lauge} \cdot 0{,}03103 \cdot 100}{ccm \text{ Probelösung} \cdot \text{Dichte} \cdot 0{,}979},$$

wobei A die Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge des Blindversuches, B die Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge des Versuches bedeutet; 0,03103 ist die Menge Glykol in Grammen, die 1 *ccm* n-Lauge äquivalent ist; 0,979 ist jener Faktor, der anzeigt, bis zu welchem stöchiometrischen Prozentgehalt die Reaktion verläuft.

Enthält die Probelösung Salzsäure, so muß das Volumen des bei der Neutralisation gebildeten Natriumchlorids berücksichtigt werden, falls nur ein aliquoter Teil des Destillationsrückstandes zur Untersuchung gelangt. Bei der Untersuchung verdünnter Glycerinlösungen muß an Stelle des Faktors 0,03103 der Faktor 0,03069 eingeführt werden, der das Äquivalent von Glycerin gegen 1 *ccm* n-Lauge anzeigt. Die an synthetischen Mischungen erprobte Genauigkeit der Methode beträgt 1%. Edith Nadler.

Aldehyde, Ketone. T. Voitila[1]) hat über den Nachweis von Aldehyden mit Hilfe von Halogenderivaten des Methons eine Mitteilung veröffentlicht. γ, γ'-Dibrommethon [2,6-Dibrom-1,1-dimethylcyclohexan-3,5-dion, $C_8H_{10}O_2Br_2$ (I)] gibt mit Formaldehydlösung in un-

[1]) Suomen Kemistilehti **10**, B, 14 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3492 (1937).

gefähr 50%igem wäßrigen Alkohol in wenigen Minuten eine voluminöse Fällung, und zwar kondensieren 2 Mole der Verbindung I und 1 Mol. Formaldehyd; der Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes ist 203 bis 204°. Mit Acetaldehyd tritt die Kondensation langsamer ein.

Die Verbindung I wird dargestellt durch Reduktion von α, γ, γ'-Tribrommethon mit Kaliumjodid in saurer Alkohollösung.

α-Alkylderivate des Methons kondensieren nicht mit Aldehyden, hingegen kondensiert α-Brommethon (II); es hat sich jedoch gezeigt, daß hierbei aus 2 Molen II 1 Mol Bromwasserstoff abgespalten wird und daß das erste Kondensationsprodukt leicht weiter Bromwasserstoff abspaltet. Die beim Umsetzen von II mit Formaldehyd erhaltene Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 213—214°; Kaliumacetat begünstigt die Kondensation mit Formaldehyd, hemmt hingegen die Kondensation des Acetaldehyds. — Das Verhalten des α, γ, γ'-Tribrommethons ist ähnlich dem von II. — Diese Reaktionen sollen zu quantitativen Bestimmungsmethoden ausgearbeitet werden.

G. W. Sawarow[1]) beschreibt die colorimetrische Bestimmung von Acetaldehyd in Essigsäure mittels einer colorimetrischen Methode, die unter Anwendung von Mohlers Reagens erlaubt, Mengen von 0.01—0,2% Acetaldehyd in Essigsäure zu bestimmen. Das Reagens wird folgendermaßen hergestellt: 150 *ccm* 0.1%iger Fuchsinlösung werden mit 100 *ccm* einer Natriumbisulfitlösung ($D_{15°} = 1.308$), 1000 *ccm* Wasser und 15 *ccm* Schwefelsäure versetzt. Man kann nach obiger Methode die Essigsäure direkt verwenden, ohne vorher neutralisieren oder den Acetaldehyd abdestillieren zu müssen.

Eine qualitative Reaktion auf Aceton aus der trockenen Destillation von Holz gibt J. K. Nikitin[2]) an. Aceton aus der Holzdestillation gibt in saurer Lösung mit Furfurol die Farbreaktion nach W. W. Tschelinzew und J. K. Nikitin[3]), auch wenn das Aceton durch mehrmalige Destillation gereinigt ist. Sie wird jedoch von Aceton, das aus der Aceton-Butylalkohol-Gärung stammt, nicht gegeben und wird daher durch eine Beimengung (in sehr geringer Menge), die bisher nicht identifiziert werden konnte, hervorgerufen. Diese Reaktion ist somit spezifisch für Aceton, das aus der Holzdestillation stammt.

Edith Nadler.

Ester. C. E. Redemann und H. J. Lucas[4]) haben in der raschen Verseifung von Estern mittels Kalilauge in Diäthylenglykol eine Hilfe zu deren Identifizierung und Analyse gefunden. Die gewöhnlich angewendeten Verseifungsverfahren bringen mehrere Nachteile mit sich wie a) ein langsames Ablaufen der Reaktion, besonders wenn der Ester in Wasser schwer löslich ist; b) die Schwierigkeit der Identifizierung des abgespaltenen Alkohols, da dieser mit Wasser verdünnt ist; c) die Darstellung eines Derivates des abgespaltenen Alkohols ist schwierig,

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 764 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1415 (1937). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 396 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2042 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **120**, 166 (1940). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 521 (1937).

wenn man die Verseifung in Alkohol vor sich gehen läßt; d) für quantitative Versuche muß auch eine gewisse Flüchtigkeit bei längerer Versuchsdauer berücksichtigt werden.

Diäthylenglykol als Lösungsmittel bei Verseifungsreaktionen bietet nun folgende Vorteile: a) Kaliumhydroxyd ist darin leicht löslich und gibt eine stabile Lösung; b) Diäthylenglykol ist überhaupt als ein gutes Lösungsmittel zu bewerten; c) Diäthylenglykol ist als Industrieprodukt immer und rein zu erhalten; d) der hohe Siedepunkt macht Reaktionen bei höheren Temperaturen möglich; e) die meisten abgespaltenen Alkohole können in hohem Reinheitsgrad aus der Lösung herausdestilliert werden; f) Verluste an intermediär gebildeten Estern sind kaum zu befürchten, da die meisten Ester wenig flüchtig sind.

Gang der qualitativen Untersuchung: Ein 10 *ccm*-Destillierkölbchen wird mit 3 *ccm* Diäthylenglykol und 0.5 *g* KOH-Plätzchen und 10 Tropfen Wasser beschickt; man erwärmt bis zur Lösung des Kaliumhydroxyds und fügt zu der abgekühlten Lösung 1 *ccm* — bzw. bei festen Substanzen 1 *g* — der Probe hinzu. Nun wird der Kolbenhals mittels eines Korkstopfens mit Thermometer verschlossen und der Seitenarm mit einem kleinen Wasserkühler versehen. Man erwärmt unter Umschütteln so lange, bis nur eine flüssige Phase oder eine flüssige und eine feste Phase vorhanden sind; dann wird der gebildete Alkohol abdestilliert. Man identifiziert den Alkohol über das 3.5-Dinitrobenzoat oder über das Nitrophenylurethan oder auf andere Weise. Der Rückstand im Kolben wird folgendermaßen auf die freie Säure aufgearbeitet: Man fügt zu diesem 10 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Alkohol, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise 6 n-Schwefelsäure bis zur sauern Reaktion. Man läßt bis zum vollständigen Ausfallen des Kaliumsulfats stehen, filtriert und versetzt eine Hälfte des Filtrats mit p-Nitrobenzylbromid, die zweite Hälfte mit z. B. p-Phenylphenacylbromid und erhält in dieser Weise zwei feste Derivate. Diese Arbeitsweise ist nicht verwendbar, wenn der Alkoholpartner des Esters ein Glykol oder ein polyhydrierter Alkohol ist.

Bestimmung der Verseifungszahl der Ester: Man benötigt zu dieser Bestimmung einen 125 *ccm* fassenden konischen Pyrexkolben mit Glasstopfen, eine 20- oder 25 *ccm*-Pipette und eine Bürette. Es ist notwendig, eine Blindbestimmung auszuführen, und zwar soll diese unter denselben Bedingungen von Temperatur und Versuchsdauer wie der Hauptversuch durchgeführt werden.

Reagenzien: 1. 0.5 n-Salzsäure in Äthylenglykol, die gegen wäßrige Natronlauge eingestellt wird; 2. n-Kalilauge in Äthylenglykol, die durch Lösen von 60 *g* KOH-Plätzchen in 250 *ccm* technischem Äthylenglykol unter Erwärmen auf höchstens 130° (schon bei dieser Temperatur tritt eine Gelbfärbung auf, die bei der Titration sehr hinderlich ist) hergestellt wird; diese Lösung wird in 750 *ccm* Äthylenglykol eingegossen. Man kann das Reagens bei unverändertem Titer ungefähr 5 Monate verwenden, späterhin ist die Lösung zu stark nachgedunkelt. Zur Analyse pipettiert man 20 (bzw. 25) *ccm* des obigen Reagenses in einen 125 *ccm* fassenden konischen Glasstöpselkolben und wägt nun 1—3 *g* der Probe ein. Nach

gutem Durchmischen erwärmt man den verschlossenen Kolben auf 70—80° unter stetem Umschwenken, lüftet dann einmal den Stopfen und erwärmt dann den verschlossenen Kolben weiter bis auf 120—130°; 3 Min. lang wird bei dieser Temperatur gehalten, dann wird auf 70° abgekühlt, der Stopfen in den Kolben hineingewaschen, die ganze Lösung auf 30 *ccm* verdünnt und mit 0,5 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch durchgeführt.

Die Arbeitsweise ist sehr günstig, wenn man den Kolben genau in der angegebenen Weise verschlossen hält, da die flüchtigsten Ester auch am leichtesten verseift werden; eine Ausnahme bildet das tertiäre Butylacetat, das bei großer Flüchtigkeit nur sehr schwer verseift wird.

Über die Identifizierung der Salicylsäureester und die bromometrische Bestimmung dieser Ester schreiben Ch. Valencien und J. Deshusses[1]) eine kurze Arbeit, in der sie die Anwendung der für die Bestimmung der p-Oxybenzoesäure ausgearbeiteten Methode auf bestimmte Ester der Salicylsäure besprechen. Methyl- und Äthylester der Salicylsäure ergaben dabei gute Resultate, während Salol (Salicylsäurephenylester) keine befriedigenden Ergebnisse liefert, da es zu leicht verseift wird.

Identifizierung der Salicylsäureester durch Bromierung: Zu der in Eisessig gelösten Probe fügt man in geringem Überschuß Brom, läßt 20—30 Min. stehen und gießt hierauf in Wasser ein. Sollte das Bromierungsprodukt nicht sofort ausfallen, so kühlt man kurz in Eiswasser, filtriert ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die erhaltenen Schmelzpunkte sind: Für Dibromsalol 128°; für 3,5-Dibromsalicylsäure-methylester 148—149°; für 3,5-Dibromsalicylsäure-äthylester 100—101°.

Bestimmung der Salicylsäureester durch Bromatometrie: Es wird dabei so vorgegangen wie bei der Bestimmung der p-Oxybenzoesäure[2]), nur erwies sich die Anwendung von 3 n-Salzsäure an Stelle von konz. Salzsäure als vorteilhafter. Die Bromierungsdauer scheint ohne Einfluß zu sein. Die Berechnung erfolgt ausgehend von dem in Reaktion getretenen Brom beim Salicylsäure-Methylester unter Anwendung des Faktors 0,47567, beim Salicylsäure-Äthylester mittels des Faktors 0,5195. Die Resultate sind gut. Edith Nadler.

Äther. Die Mikromethode von E. M. P. Widmark[3]) zur Bestimmung von Äthylalkohol, die auch auf Äthyläther angewendet werden kann, wurde von K. Hansen und O. Dybing[4]) zur quantitativen Mikrobestimmung von Deuteroäthyläther $C_2D_5.O.C_2D_5$ angewendet. Der zur Untersuchung verwendete Deuteroäthyläther war aus Deuteroalkohol mit Deuteroschwefelsäure hergestellt und soll nach Angabe Spuren von Deuteroalkohol und Deuteroacetaldehyd enthalten; außerdem wurden über Deuteriumgehalt, Siedepunkt und spezifisches Gewicht Angaben gemacht. Die Widmarksche Methode oxydiert den Äther mit Dichromat

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 85 (1939). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 88 (1939). — [3]) Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung, Berlin-Wien (1932). — [4]) Biochem. Ztschrft. **301**, 225 (1939).

und konz. Schwefelsäure zu Essigsäure: das Verhältnis der Menge oxydierten Äthers zum Verbrauch an Dichromat ist dabei zu ermitteln. Der Reaktionsverlauf ist dabei folgender:

$$3\,C_2D_5.O.C_2D_5 + 4\,Cr_2O_7'' + 32\,H^{\cdot} = 6\,CD_3.COOD + 8\,Cr''' + 3\,D_2O + 16\,H_2O.$$

Bei absolut quantitativem Verlauf der Oxydation würde ein hundertstel Mol Thiosulfat 1,053 γ Deuteroäthyläther entsprechen. Je nach den Reaktionsbedingungen und der Gleichgewichtslage muß ein empirischer „Oxydationsfaktor" zur Anwendung gelangen, der mit Ätherlösungen bekannten Gehaltes und unter bestimmten Versuchsbedingungen ($2^1/_2$ Stdn. Destillationszeit bei 70° im Luftthermostaten) festgestellt wird. Man bringt dazu Ampullen mit bekannten Äthermengen in Meßkolben, die mit Wasser oder Blut gefüllt sind, zertrümmert die Ampullen und bringt den Äther so in Lösung, daß keine Verluste eintreten können. Für wäßrige Lösungen wurde so ein Faktor von 1,10 mit einem mittleren Fehler von ± 0,004 gefunden. Für Lösungen von Deuteroäthyläther in Blut wurde ein Faktor von 1,07 mit einem mittleren Fehler von ± 0,0003 ermittelt. (Die Eigenreduktion der flüchtigen Blutbestandteile ist in diesem Faktor nicht inbegriffen.) Die Tatsache, daß sowohl die Streuung als auch der Oxydationsfaktor selbst für Blut-Äther-Lösungen geringer ist als für wäßrige Lösungen, wurde auch bei der Untersuchung des gewöhnlichen Äthers festgestellt und scheint dadurch erklärbar, daß bei Verwendung von Blut als Lösungsmittel während der Analyse weniger Äther verloren geht.

M. Jowett[1]) hat sich um die manometrische Bestimmung flüchtiger, in Wasser löslicher Substanzen mit besonderer Berücksichtigung von Äther bemüht. Diese Bestimmung kann nach der Methode von O. Warburg[2]) stets dann ausgeführt werden, wenn die Verteilung zwischen wäßriger und Gasphase sehr temperaturabhängig ist. Die Methode wurde auf Äther in Wasser übertragen und der Verteilungskoeffizient für Äther in mit Äther gesättigtem Wasser bei 0—50° angegeben.

E. M. Marks and D. Lipkin[3]) untersuchen die Reaktion aliphatischer Äther mit Denigès-Reagens. Sie bestimmen bei einer großen Zahl von Äthern (Äthyl-, n-Butyl-, Methyl-n-Amyläther) die Zeit in der die Äther mit Denigès-Reagens (hergestellt aus 5 *g* Quecksilberoxyd in 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und 100 *ccm* Wasser) Opalescenz, Färbung oder Opacität zeigen. Sie haben eine tabellarische Übersicht zusammengestellt, aus der folgendes hervorgeht:

a) Äther mit unverzweigten Kohlenstoffketten reagieren nicht mit Denigès-Reagens;

b) Äther mit tertiären Butyl- oder Amylgruppen bilden mit dem Reagens weiß-gelbe Niederschläge (ebenso bildet Di-β-methylallyläther einen Niederschlag).

---

[1]) Biochemical Journ. **31**, 1097 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2042 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **152**, 51 (1924). — [3]) Journ. org. Chemistry **3**, 598 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 180 (1939).

Allgemein kann gesagt werden, daß sich die aliphatischen Äther nur dann mit Denigès-Reagens umsetzen, wenn sie ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom an Sauerstoff gebunden enthalten. Gemischte Äther, die eine gerade und eine verzweigte Kette haben, reagieren, doch hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Länge bzw. Kürze der geraden Kette ab. Edith Nadler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel.

Baumaterialien. Eine Schnellanalyse von Portlandzement zur Bestimmung von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Schwefeltrioxyd schlagen P. N. Grigorjew und Je. I. Koshin[1]) vor. Die Kieselsäure wird in Gegenwart von Gelatine, Casein oder Agar-Agar gefällt. Die Fällungsdauer beträgt 2 Stdn. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, so daß Aluminiumhydroxyd und EisenIII-hydroxyd ausfallen; der Niederschlag wird abfiltriert, gut gewaschen und in 10%iger Salzsäure gelöst. Aus der Lösung fällt man das EisenIII-Ion mit Natronlauge, trennt den Niederschlag vom Filtrat, in dem sich das Aluminium befindet, und titriert das Eisen nach Zimmermann-Reinhardt nach Auflösen in Salzsäure. Das Calciumoxyd wird als Oxalat gefällt und titriert. Das Magnesiumoxyd bestimmt man nach der abgeänderten Formaldehydmethode. Zur Ermittlung des Schwefeltrioxydgehaltes säuert man das alkalische Filtrat vom Magnesiumhydroxyd mit Salzsäure an, fügt Bariumhydroxyd zu und leitet Kohlendioxyd ein. Anschließend wird der aus Bariumcarbonat und Bariumsulfat bestehende Niederschlag abfiltriert und das im Filtrat zurückgebliebene Natriumcarbonat mit Salzsäure titriert.

Als dringende Aufgabe der Werkstoffprüfung auf dem Gebiet der Baustoffe bezeichnet H. Hecht[2]) eine statistische Erfassung der durch die forschende Arbeit der Prüftechniker ermittelten Zahlenwerte und der Ausbildung neuer Prüfverfahren. Dringend notwendig ist eine Regelung für die Probenahme auf dem Gebiet der Baustoffe aus der keramischen Mörtel- und Kunststeinindustrie, ferner für die Bestimmung der Porosität, der Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und Gase, der Frostbeständigkeit, der Biegefestigkeit, der Elastizität und der Feuerbeständigkeit; auch die Beständigkeit gegenüber chemischen Einwirkungen soll nach einheitlichen Gesichtspunkten geprüft werden. Auf dem Kunststeingebiet ist die Prüfung auf Raumbeständigkeit bei Feuchtigkeitseinfluß und Austrockenen besonders wichtig. Die Aufmerksamkeit muß auch auf Schnellprüfung, Dauerprüfung und nicht zerstörende Prüfung gelenkt werden.

[1]) Zement (russ.) **5**, Nr. 1, 25 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109, II**, 151 (1938). — [2]) Chem.-Ztg. **61**, 963 (1937).

Eine Methode der chemischen Analyse von Gips, die von F. J. Maffei[1]) angegeben wird, beschreibt einen Analysengang zur Bestimmung des Wassergehaltes, des Gehaltes an gebundenem Wasser, der Kohlendioxydentwicklung, der Kieselsäure und des unlöslichen Rückstandes sowie des Calciumoxyds, des Magnesiumoxyds, des Schwefeltrioxyds und der Chloride.

Auf der Tagung der internationalen bodenkundlichen Gesellschaft in Bangor (N.-Wales) vom 17. bis 19. Juli 1939 macht G. W. Robinson[2]) Bemerkungen über die Trennung von Fraktionen durch Absieben bei der mechanischen Analyse. Um zu vermeiden, daß beim feuchten Absieben größere Mengen von Feinsand auf dem Sieb durch Oberflächenspannung zurückgehalten werden, wird vorgeschlagen, den auf dem 0.2 *mm*-Sieb nach dem feuchten Absieben verbleibenden Rückstand zu trocknen und das nach dem Trocknen noch durch das Sieb gehende Material dem Feinsand zuzurechnen.

L. Hänel.

Farbstoffe. Die elektrometrische Bestimmung von freiem Natriumhydrogensulfit oder freiem Indigo in reduzierten Indigoküpen haben N. Stratford und W. V. Stubbings[3]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Bei Gegenwart von Leukoindigo kann wegen dessen leichter Oxydierbarkeit Hydrogensulfit nicht in der gewöhnlichen Weise bestimmt werden. Es wurde aber gefunden, daß die Titration sich elektrometrisch kontrollieren läßt. Zur Ausführung der elektrometrischen Titration wird die zu untersuchende, Hydrogensulfit und Leukoindigo enthaltende Lösung mit Fehlingscher Lösung titriert. Das Potential der Platin-Indikatorelektrode steigt dabei, so lange noch nicht oxydiertes Hydrogensulfit vorhanden ist, nur sehr langsam an. Ein dann erfolgender scharfer Anstieg führt zu einem zweiten Endpunkt, der die Oxydation des Leukoindigos anzeigt. Zur Bestimmung freien Indigos in Leukoindigolösungen gibt man zu diesen eine gemessene Menge Hydrogensulfit zur Verküpung des Indigos und bestimmt dann das nicht verbrauchte Hydrogensulfit. Um ein Oxydieren der Lösungen durch Luftsauerstoff zu vermeiden, müssen die Titrationen und die Einstellungen der Lösungen in Stickstoffatmosphäre erfolgen.

Ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Indigoküpe und reduzierten Indigoderivaten hat F. Henesey[4]) ausgearbeitet. Die Methode hat sich insbesondere bei Indigoweißpaste und bei Indigoküpe (60%ig) bewährt. Zur Ausführung der Bestimmung pipettiert man 60 *ccm* der zu untersuchenden Küpe in ein Wägeglas, wägt dieses samt Inhalt und gießt dann die Küpe in etwa 40 *ccm* n-Salzsäure. Anschließend wird das Wägegläschen sofort zurückgewogen. Die Fällung von Indigoweiß wird durch Zugabe von mehr Säure bis zur lackmussauren Reaktion

[1]) Inst. Pesquisas technol. São Paulo, Bol. (1939), Nr. 21, 35; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2460 (1939). — [2]) Angew. Chem. **52**, 610 (1939). — [3]) Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **80**, 111 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3318 (1938). — [4]) Journ. Soc. Dyers Colourists **53**, 202 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3080 (1937).

vervollständigt, der Niederschlag nach dem Abkühlen durch einen Goochtiegel filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das gefällte Indigweiß wird 1 Stde. bei 100° getrocknet und gelangt dann als Indigo zur Wägung. Um Verluste zu vermeiden, kann das Filtrat alkalisch gemacht und gekocht werden. Ein dabei entstehender Niederschlag kann auf einem besonderen Filter gesammelt werden.

Über die quantitative Analyse von Mischungen aus starken und schwachen Säuren sowie Puffer- und Neutralsalzen haben W. F. Barker und S. G. Shuttleworth[1]) gearbeitet. Bereits früher wurde eine ausführliche Beschreibung über die Durchführung der Leitfähigkeitstitration, der verwendeten Apparatur sowie der erhaltenen Werte bekannt gemacht[2]). Untersucht wurden Lösungen, die sowohl schwache als auch starke Säuren und Salze enthalten. Als Säuren wurden verwendet: Essigsäure, γ-Dinitrophenol, p-Dinitrophenol und Salzsäure. Die Titrationsmethode wurde auf wäßrige Lederauszüge und auf eine Lösung von Quebrachoextrakt angewendet. Sie ist nicht für alle Gerbbrühen anwendbar, da es solche gibt, deren Leitfähigkeit bei Zusatz von Natronlauge nicht konstant bleibt, sondern mit der Zeit abnimmt. Diese Abnahme steigert sich mit steigender Konzentration der zugesetzten Natronlauge. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß in solchen Gerbbrühen Pseudosäuren vorhanden sind, die nur sehr langsam unter der Einwirkung der Hydroxyl-Ionen eine Umwandlung in Säure erfahren. Die Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß die von E. C. Righellato und C. W. Davies[3]) berechneten Werte für die Konzentration der Puffersalze zu hoch sind. Ebenso kann man daraus schließen, daß die untersuchten wäßrigen Auszüge von Sumachleder Puffersalze enthalten, was bei dem Mimosaleder nicht der Fall ist. Die Ergebnisse von C. W. Davies und R. F. Innes[4]) würden vermutlich deutlicher ausgefallen sein, wenn die Titrationen bei wesentlich größerer Verdünnung durchgeführt worden wären. Die von Davies und Mitarbeitern angegebenen Kurven können demnach nicht richtig sein. Zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse müßten diese Arbeiten noch durch weitere Untersuchungen ergänzt werden. L. Hänel.

Korrosion. Das „Salpetersäureverfahren" zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Stählen wird von R. D. Thomas[5]) ausführlich beschrieben. Zur Durchführung der Prüfung auf Korrosionsbeständigkeit werden sauber gereinigte Proben von 18/8 Stählen mit den Maßen $50 \times 12{,}5 \times 12{,}5\ mm$ bei Raumtemperatur bzw. bei Siedetemperatur 48 Stdn. lang in Salpetersäure eingehängt. Durch die Temperatur der Korrosionsflüssigkeit darf keine

[1]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 317 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3499 (1938). — [2]) W. F. Barker und Mitarbeiter, Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 2, 78 u. 92 (1938); vgl. auch diese Ztschrft. **123**, 48 (1942). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 284 (1933). — [4]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **16**, 546 (1932). — [5]) Ind. and Welding **10**, Nr. 11, 40 u. 47 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2187 (1938).

Gefügeänderung der Stahlproben herbeigeführt werden. Nach 48 Stdn. werden die Probestäbe mit Alkohol und Äther gereinigt, gewogen und weitere 48 Stdn. der erneuerten Korrosionsflüssigkeit ausgesetzt. Die Behandlung wird noch 3—5mal wiederholt. Nach der Formel:

$$R = 43{,}9 \cdot W/A \cdot S \cdot T$$

wird die Korrosionsgeschwindigkeit (in der Längeneinheit je Monat) errechnet. In der Formel bedeuten 43.9 den Korrosionsfaktor, W den Gewichtsverlust in Grammen, A die Gesamtoberfläche und T die Zeit in Stunden.

Die Beziehungen zwischen einer elektrolytischen Korrosionsprüfung und der wirklichen Korrosionstätigkeit der Böden versuchten I. A. Denison und R. B. Darnielle[1]) aufzuklären. Sie haben eine Methode zur Korrosionsprüfung entwickelt, die darin besteht, daß in einer Korrosionszelle die Polarisationsspannung bei verschiedenen Stromstärken gemessen wird. Die Elektroden der Korrosionszelle bestehen aus Stahl, während als Elektrolyt die zu untersuchende Bodenprobe eingeführt wird. Mittels dieser Versuchsanordnung wurde die korrodierende Wirkung von Böden des nordöstlichen Ohio, durch das eine 128 Meilen lange Ölleitung gelegt ist, untersucht. Die mit Hilfe des Apparates ermittelten Prüfergebnisse wurden mit der Anzahl der Leckstellen verglichen bzw. mit der durch Korrosion des Bodens schadhaft gewordenen und ausgewechselten Rohrstücke in eine Beziehung gesetzt. Für diese Untersuchung war es möglich, die in einem Zeitraum von 33 Jahren an der Ölleitung notwendig gewordenen Reparaturen zu berücksichtigen. An Hand der Versuchsergebnisse war es möglich, eine rohe lineare Beziehung zwischen experimentell gewonnenen Daten und den statistischen Angaben aufzustellen. L. Hänel.

Textilindustrie. Über die Wasch-, Wasser- und Schweiß-Echtheitsprüfungen von Färbungen hat W. Kaczkowski[2]) gearbeitet. Störend empfunden wurden bei den bisherigen Arbeitsmethoden: Die Schwierigkeit, zahlenmäßige Prüfergebnisse mitzuteilen, die Notwendigkeit, den Vergleich der zu untersuchenden Muster mit vom Prüfer selbst hergestellten Färbungen auszuführen, die Ungleichmäßigkeit der geflochtenen Prüfstränge, das mit verschiedenem Kraftaufwand erfolgende Abquetschen der überschüssigen Flotte und das Nachfüllen der knapp bemessenen Flottenmenge während des Versuches. Die Untersuchung führte zu einer Vorrichtung, die „Pralka-Gerät" genannt wird. Dieses besteht aus einem Porzellangefäß mit einem Durchmesser von 11 *cm* und einer Höhe von 9 *cm*, das mit einem durchlöcherten Deckel, Ablaßhahn, Wasserstandsröhre und einem Thermometer ausgerüstet ist. Das Porzellangefäß befindet sich in einem Wasserbad, das mit selbsttätiger Auffüllvorrichtung und Thermometer versehen ist. Die Prüflinge werden durch Bakelitringe zusammengehalten, die gegenüber solchen aus Nickel den Vorteil haben, daß sie von dem aus der Wolle gelösten Schwefel

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **21**, 819 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 219 (1939). — [2]) Melliand Textilber. **18**, 637 (1937).

nicht angegriffen werden. Zwischen die Ringe bringt man kreisrunde Stoffproben von 8 *cm* Durchmesser, und zwar wird auf die weiße Wollprobe die zu prüfende Färbung und auf diese die weiße Baumwollprobe gelegt. Statt der Wollprobe kann eine solche aus Seidenstoff und an Stelle der baumwollenen Probe eine solche aus Viscosekunstseide, Kupferseide, Acetatseide oder Leinen verwendet werden. Die Bakelitringe haben einen Außendurchmesser von 8 *cm*, einen Innendurchmesser von 5 *cm* und können durch eine Flügelschraube dicht zusammengedrückt werden. Mittels eines Stieles werden sie über eine gekröpfte Welle in dem Porzellangefäß innerhalb 1 Min. 60mal um 10 *cm* motorisch gehoben bzw. gesenkt.

Zur Durchführung der Waschechtheitsprüfung stanzt man mit einem Rundmesser aus den zu untersuchenden Färbungen und jenen Materialien, gegen welche die Prüfung zu erfolgen hat, kreisrunde Scheiben, legt je 3 Stück zwischen die Ringe und schraubt diese möglichst gleichmäßig so fest zusammen, daß ein Durchdringen der Flotte zwischen den Ringen vermieden wird. Nun füllt man das Gefäß mit einer Lösung aus 1 *l* destilliertem Wasser, 2,5 *g* neutraler Marseiller Seife und 2 *g* wasserfreier Soda. Nach Einsetzen der gefüllten Bakelitringe erwärmt man die Lösung auf die gewünschte Temperatur und setzt den Motor 15 Min. lang in Gang. Nach Beendigung des Versuches werden die Proben mit fließendem Wasser gekühlt und auf Filtrierpapier getrocknet. Die zur Anwendung gelangenden Temperaturstufen sind folgende:

1. Stufe 20°: leichte Wäsche,
2. Stufe 40°: normale Wäsche,
3. Stufe 60°: starke Wäsche,
4. Stufe 80°: sehr starke Wäsche und
5. Stufe 95 bis 100° Kochwäsche.

Wollproben dürfen höchstens bis zur Stufe 4 erhitzt werden. Die Zuverlässigkeit der so ausgeführten Echtheitsprüfungen mit dem Pralka-Gerät ist so groß, daß nicht nur volle, sondern auch halbe und viertel Stufen bestimmt werden können.

Da sich die Farbstoffe bei verschiedenen Temperaturen von den Färbungen ablösen, besteht mittels des Pralka-Apparates auch die Möglichkeit, an mitgewaschenen weißen Proben die Farbstoffe zu erkennen, die zur Herstellung einer bestimmten Farbnuance durch Mischen verwendet worden sind.

Zur Prüfung von Garnen oder losem Fasermaterial breitet man diese auf der mitzuwaschenden Wolle gleichmäßig aus, bedeckt sie mit der Baumwollprobe und arbeitet wie bei Geweben weiter.

Zu Wasserechtheitsprüfungen von Färbungen füllt man, um auch die Luft mitwirken zu lassen, das Gefäß nur mit 750 *ccm* destilliertem Wasser. Die Prüfgewebe oder Fasermaterialien werden wie bei den Waschproben zwischen die Ringe gespannt und 10 Min. (Stufe 1) oder 60 Min. (Stufe 2) in bekannter Weise im Gerät behandelt.

Bei der Schweißechtheitsprüfung werden die Färbungen mit einer Lösung von Ammoniak und Kochsalz behandelt; die Prüfflotte

wird nach einer gewissen Zeit mit Essigsäure angesäuert. Um die Einwirkung von Luft bei der Schweißechtheitsprüfung zu vermeiden, wird das Gefäß mit 1,5 *l* destilliertem Wasser gefüllt. Die Dauer der Prüfung in der alkalischen und anschließend wieder angesäuerten Flotte beträgt jeweils 15 Min. Es werden drei Stufen der Beanspruchung angegeben:

1. Stufe: 1,5 *l* destilliertes Wasser mit 2,5 *g* Kochsalz und 3 *ccm* 24%igem Ammoniak; nach 15 Min. 3,7 *ccm* Essigsäure zusetzen; Behandlungstemperatur 25°.

2. Stufe: 1,5 *l* destilliertes Wasser mit 2,5 *g* Kochsalz und 9 *ccm* 24%igem Ammoniak; nach 15 Min. 11,5 *ccm* Essigsäure; Temperatur 37°.

3. Stufe: 1,5 *l* destilliertes Wasser mit 15 *g* Kochsalz und 18 *ccm* 24%igem Ammoniak; nach 15 Min. 23 *ccm* Essigsäure; Behandlungstemperatur 50°.

W. v. Bergen[1]) hat über die Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wolle mittels des Mikroskops gearbeitet. Die mikroskopisch sichtbare Struktur der Wolle, die Epidermis, Cortex und bei groben Wollen auch die Medulla, werden beschrieben. Die Feinheitsmessung kann durch einfache Dickenmessung, durch Querschnittsmessungen und auch durch gravimetrische Bestimmung erfolgen. Weiterhin kann sie mit dem Fasermeßapparat VH von Bausch und Lomb vorgenommen werden. Zur Herstellung von Querschnitten stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Der Einfluß des Sonnenlichts bedingt bei der Wolle erhöhte Empfindlichkeit gegen Chemikalien, insbesondere eine verstärkte Quellung durch Alkalien. Die Quellung wird mikroskopisch ausgemessen. Ähnlichen Einfluß wie das Licht zeigt eine Überbleiche mit Wasserstoffsuperoxyd. Gechlorte Wolle kann durch Quellung mit Natronlauge erkannt werden. Den Einfluß oder die Schädigungen der Wolle durch Alkali erkennt man durch die Allwördensche Reaktion[2]) und durch die Diazoreaktion nach Pauly-Siebert[3]). Zum mikroskopischen Nachweis von Säureschäden, Schimmel- und Bakterienfraß gibt es keine befriedigenden Methoden. Der Nachweis der Anfälligkeit für bakterielle Schädigungen erfolgt durch die Trypsinprobe.

Für die Identifizierung von Farbstoffen auf der Faser hat Ellis Clayton[4]) eine Methode angegeben, die auf den von A. G. Green und Mitarbeitern[5]) geschaffenen Grundlagen für eine systematische Analyse beruht. Die Methode eignet sich für die Analyse aufgefärbter oder aufgedruckter Farbstoffe. Der Analysengang beruht z. T. auf neuen Verfahren zur Identifizierung der gegenwärtig im Handel befindlichen Farbstoffe für Wolle, Seide und Cellulosefasern. Der Gang der Analyse ist in 14 Tabellen wiedergegeben. Unter den neun benötigten

[1]) Dyestuffs **35**, 138 u. 172 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3485 (1938). [2]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 261 (1917). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **105**, 229 (1936). — [4]) Journ. Soc. Dyers Colourists **53**, 178 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3080 (1937). — [5]) A. G. Green, A. Yeoman, J. R. Jones, F. G. C. Stephens u. G. A. Haley, Moniteur scient. (4) **22**, I, 23; Ztschrft. f. Farbenindustrie **7**, 73.

Reagenzien wird besonders das Äthylendiamin hervorgehoben, das gegenüber zahlreichen Farbstoffen ein großes Lösungsvermögen besitzt und außerdem gegenüber Küpenfarbstoffen reduzierend wirkt.

Erfahrungen mit dem Wasserdurchlässigkeitsprüfer von Schopper teilt K. Breuer[1]) mit. Das von der Firma Louis Schopper (Leipzig) entwickelte Gerät besteht aus einer Einspannvorrichtung für die Gewebeprobe und einem durch einen Schlauch mit der Einspannvorrichtung in Verbindung stehenden Manometer. Durch Heben des Wasserbehälters wird der Wasserdruck unter der Gewebeprobe gesteigert. Sobald der erste Wassertropfen durch die Probe dringt, wird der Wasserdruck abgelesen und als Maß für die Wasserdurchlässigkeit angegeben. Um die Geschwindigkeit der Drucksteigerung während des Versuches und auch zwischen mehreren Versuchen konstant halten zu können, ist es notwendig, den Wasserbehälter motorisch zu verschieben, da festgestellt wurde, daß die Geschwindigkeit der Drucksteigerung die Meßergebnisse außerordentlich stark beeinflußt. Besonders stark sind die Unterschiede der erreichbaren Drucke bei den geringeren Geschwindigkeiten der Drucksteigerung. Zur Verbesserung des zunächst von der Firma Schopper entwickelten Apparats wurde deshalb ein Gleichstrom-Nebenschlußmotor mit Drehzahlregelung durch einen Vorschaltwiderstand verwendet. An dem Gegengewicht des Wassergefäßes ist eine Zugschnur befestigt, die auf der vom Motor angetriebenen Welle aufgewickelt wird. Für größere Geschwindigkeiten läßt sich der Durchmesser dieser Aufwickelwelle verändern. Nach Beendigung eines Versuches wird der Motor umgepolt, um das durch ein Zusatzgewicht belastete Wassergefäß zu senken.

Die Prüfungsbestimmungen für Militärtuche schreiben eine Drucksteigerungsgeschwindigkeit von 10 *mm* W.-S./Min. vor. Es ist zu erwägen, ob es nicht besser wäre, im Bereich der höheren Geschwindigkeiten zu arbeiten, da hier geringe Geschwindigkeitsdifferenzen keinen nennenswerten Einfluß auf die Meßergebnisse haben. Dadurch würde auch die Versuchszeit wesentlich abgekürzt. L. Hänel.

[1]) Melliand Textilber. 18, 943 (1937).

Weitere Vereinfachung des Verfahrens zur Untersuchung des Stuckgipses.

Von

Roderich Scheer.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

[Eingegangen am 16. Juni 1942.]

Das zuletzt erläuterte Verfahren zur Untersuchung des Stuckgipses[1]) ermittelte den Gehalt an Doppelhydrat, Halbhydrat und Anhydrit auf Grund der experimentell bestimmten Werte A und $\mathfrak{K}_1$. Dabei bedeutete A die Gewichtszunahme von 1 *g* Gips beim Lagern in mit Wasserdampf gesättigter Luft infolge Umwandlung des Anhydrits in Halbhydrat und $\mathfrak{K}_1$ die Gewichtsabnahme durch völliges Entwässern von 1 *g* des bei diesem Vorgang, der „Halbhydratisierung", entstehenden Zweiergemisches.

Dieses Verfahren läßt sich nun noch weiter vereinfachen, indem man auf die Werte A und K_1 zurückgeht, wobei K_1 der Gewichtsverlust von 1 *g* des ursprünglichen Gipses beim völligen Entwässern ist. Man kann dann, während die Halbhydratisierung noch läuft, schon am ursprünglichen Gips den Wert K_1 bestimmen, wodurch Zeit gespart wird. Außerdem läßt sich ein leicht zu handhabendes Nomogramm entwickeln, das gestattet, auf Grund der zwei experimentell bestimmten Werte A und K_1 die drei Prozentgehalte an Doppelhydrat, Halbhydrat und Anhydrit sofort ohne jede Rechnung abzulesen[2]).

Das Nomogramm (Abb. 33, S. 322) enthält 1. die graphische Darstellung der aus einfachen stöchiometrischen Gründen geltenden Beziehung: $A \cdot 1\,511{,}4$ = Prozentgehalt an Anhydrit, 2. ein Dreieckdiagramm, das alle Zusammensetzungsmöglichkeiten der Gipse umfaßt. Es beruht auf der einfachen geometrischen Tatsache, daß die Summe der von jedem Punkt innerhalb des gleichseitigen Dreiecks auf die drei Seiten gefällten Lote gleich der Höhe ist: $a + b + c = h$. Wird $h = 100$ gewählt, so lassen sich durch a, b und c die Prozentgehalte an Doppelhydrat, Halbhydrat und Anhydrit bequem darstellen (Abb. 34, S. 322).

Innerhalb des Dreiecks befindet sich eine Schar paralleler Kurven, die die verschiedenen Wassergehalte K_1 von 0 bis 0,209 darstellen. Die

[1]) Chem. Ztg. **64**, 496 (1940). — [2]) Das Verfahren samt dem zugehörigen Nomogramm ist vom Verfasser zum DRP. angemeldet.

beiden K_1-Grenzwerte bezeichnen reinen Anhydrit und reines Doppelhydrat[1]).

Ein weiterer ausgezeichneter K_1-Wert ist 0,0621, der dem reinen Halbhydrat zukommt; die zuständige K_1-Kurve geht daher durch die

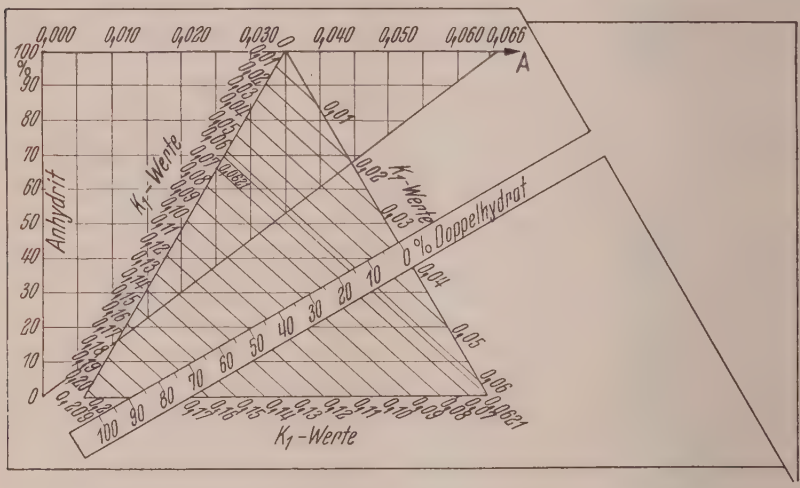


Abb. 33.

entsprechende dritte Ecke des Dreiecks und erfaßt damit den Grenzfall des reinen Halbhydrats.

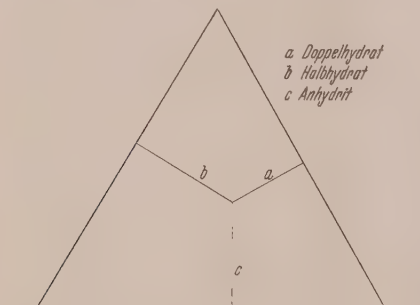


Abb. 34.

Der Untersuchungsgang verläuft nun folgendermaßen:

I. A-Bestimmung.

Der bei 60—70° zur Konstanz getrocknete Gips wird in dünner Schicht in ein flaches Wägeglas geschüttet.

Zur Halbhydratisierung kommt das offene Wägeglas in einen mit Wasser gefüllten Exsiccator, wo es drei Tage verbleibt. Dann wird bei 60—70° zur Konstanz getrocknet, was je nach der Hygroskopizität des Gipses, die von der Feinkörnigkeit abhängt, 10—20 Stdn. erfordert. Die Gewichtszunahme je Gramm ist A.

[1]) Vgl. hierzu die von Benno Reichert in Gemeinschaft mit dem Verfasser demnächst im Arch. der Pharm. erscheinende Arbeit über Untersuchung des Verbandgipses usw.

II. K_1-Bestimmung.

Der wie oben getrocknete Gips wird im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner bis zur Konstanz geglüht, wozu je nach der Substanzmenge etwa 1 Stde. nötig ist. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird die Gewichtsabnahme bestimmt und auf 1 *g* Gips umgerechnet.

III. Ablesung der Werte.

Es sei beispielsweise gefunden A = 0,015. Dieser Wert wird in der oberen waagerechten A-Skala aufgesucht, die zugehörige Ordinate führt auf die von links unten nach rechts oben schräg verlaufende Kurve. Auf der linken senkrechten Anhydritskala ist dann der zugehörige Anhydritwert gleich 22,25% abzulesen.

Weiterhin sei gefunden $K_1 = 0{,}06$. Der Schnittpunkt der waagerecht verlaufenden A-Abszisse 22,25 mit der schräg verlaufenden K_1-Kurve 0,06 bezeichnet jetzt das vorliegende Gipsgemisch. Die verschiebbare Doppelhydratskala wird nun auf diesen Schnittpunkt eingestellt. Am Schnittpunkt ist dann der Doppelhydratwert = 10,5% abzulesen.

Die Differenz der Summe von 22,25 und 10,5 zu Hundert ist dann der Halbhydratgehalt.

Abb. 35.
Nomogramm zur Ablesung des Halbhydratgehaltes aus Doppelhydratgehalt und Anhydritgehalt.

Auf die Anbringung einer zweiten verschiebbaren Skala an der linken Dreieckseite zur Ablesung des Halbhydratwertes ist aus Einfachheitsgründen verzichtet worden. Soll auch die an sich geringfügige Rechenarbeit der Ergänzung zu Hundert erspart werden, dient dazu ein weiteres Nomogramm, dessen Einfachheit eine nähere Erläuterung überflüssig macht (Abb. 35).

Durch Anlegen eines Lineals an den ermittelten Doppelhydrat- und Anhydritwert findet man den zugehörigen Halbhydratwert auf der mittleren Skala.

Es ist Sache der Fabrikation, das beschriebene Rechengerät mit hinreichend feiner Unterteilung herzustellen. Die Gipsanalyse auf die drei Bestandteile wird so wesentlich erleichtert.

Nach Durchführung der zu erwartenden Normung der Gipse wird die Bedeutung dieser Analysen noch zunehmen. Die Einführung eines Verfahrens, das ohne Rechnung von jedem Laboranten gehandhabt werden

kann, ist für zahlreiche an der Gipsindustrie beteiligte kleine Betriebe, die einen Chemiker nicht unterhalten können, ohne Frage von besonderer Wichtigkeit.

Ein neues, dauernd betriebssicheres Capillarelektrometer als Galvanometerersatz.

Von

F. Alfred Uhl.

Institut für Ackerbau und Bodenforschung
der Versuchs- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft in Wien.

[Eingegangen am 24. Juni 1942.]

Der am leichtesten verletzliche Teil eines modernen p_H-Meßapparates ist bekanntlich das Galvanometer. Während ein geschickter „Amateur" auf dem Gebiete der Schwachstromtechnik eine Beschädigung anderer Schaltungselemente oft selbst beheben kann, ist das beim Galvanometer ausgeschlossen. Da eine Reparatur gegenwärtig oft einen langen Zeitraum erfordert, kann der Betrieb eines Untersuchungsamtes oder eines wissenschaftlichen Institutes in einem solchen Falle längere Zeit gestört sein, zumal colorimetrische Behelfsmethoden für die heute so wichtige elektrometrische Titration nicht verwendbar sind. Es ist deshalb wichtig, ein anderes, schnell zu beschaffendes Gerät zur Erkennung und Schätzung kleiner elektrischer Spannungen zu besitzen. Als solches diente im Anfang der p_H-Meßtechnik vielfach das Capillarelektrometer. Daß dieses heute fast ganz außer Gebrauch gekommen ist, dürfte meines Erachtens in erster Linie nicht auf die Unbequemlichkeit der mikroskopischen Ablesung zurückzuführen sein, da bei den modernen, z. B. in der Radiumforschung gebräuchlichen Elektrometern niemand diese Art der Ablesung beanstandet. Der Grund für die Unbeliebtheit dieses altbekannten Instrumentes liegt vielmehr in seiner „Launenhaftigkeit". Schon sehr geringe positive Spannungen am Quecksilberfaden führen zur Abscheidung von Quecksilber I-sulfat, welches das Instrument unbrauchbar macht. Es muß dann durch Neigen ein Tropfen Quecksilber abgelassen und der neue Quecksilbermeniskus wieder in das Gesichtsfeld des Mikroskops gebracht werden, was je nach der mechanischen Ausstattung des Instruments längere oder kürzere Zeit erfordert. Leider ist das Instrument oft selbst dann erst nach mehrstündigem Kurzschluß wieder verwendbar, in manchen Fällen auch nach 24 Stdn. abnorm unempfindlich. Es ist daher begreiflich, daß das Capillarelektrometer aus der Praxis verbannt worden ist. Ich habe versucht, die Störung durch die Ausscheidung des festen Quecksilber I-sulfates im Schwefelsäurefaden dadurch zu vermeiden, daß ich eine Lösung von komplexem Quecksilber II-jodid statt Schwefelsäure verwendete. Das

Instrument zeigte aber unter diesen Bedingungen eine sehr geringe Empfindlichkeit, was aus theoretischen Gründen auch verständlich war. Danach war ferner zu erwarten, daß eine gut leitende, möglichst wenig Quecksilber enthaltende, aber mit beiden Quecksilber-Ionen leichtlösliche Salze liefernde Flüssigkeit das gewünschte Resultat geben müßte, sofern sie außerdem das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreift. Ich habe gefunden, daß alle diese Bedingungen die 20%ige Perchlorsäure erfüllt. Es wurde ein altes Capillarelektrometer der Lutherschen Form von der Firma Köhler oben geöffnet und die Schwefelsäure durch käufliche 20%ige Perchlorsäure ersetzt. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde das Instrument unter etwa 45° geneigt. Die Empfindlichkeit mit einem Leitzobjektiv Nr. 3 und Mikrometer-Okular Nr. 3 betrug 1 Teilstrich für 0,5 mV (also etwa 0,01 p_H-Einheit). Zur Prüfung wurde an das Instrument 10 Sek. lang eine positive Spannung von 0,5 Volt angelegt; bei dem darauf folgenden Kurzschluß kehrte der Quecksilberfaden nach 10–15 Sek. bis auf etwa einen Teilstrich in seine Ruhelage zurück; dies konnte mehrmals wiederholt werden. Bei sehr kurzer Einwirkung der Spannung kehrte der Faden sofort (bis auf etwa einen Teilstrich) in seine Ruhelage zurück. Negative Spannungen dieser Größe verzögern die Rückkehr überhaupt nicht. Daß der Faden bei so starker Belastung beim Kurzschluß um etwa einen Okular-Teilstrich gewandert ist, stört bei den Messungen gar nicht, da die Beweglichkeit des Quecksilbers in allen Fällen erhalten bleibt. Es kommt allerdings vor, daß bei sehr langsamem Aufheben des Kurzschlusses, wenn also beide Elektroden des Capillarelektrometers isoliert sind, der Faden langsam um einige Teilstriche wandert; sobald aber die Verbindung mit dem Meßsystem hergestellt ist, nimmt der Meniskus sofort seine endgültige Stellung ein. Drückt man rasch die Morsetaste des Instruments, so bemerkt man von diesem Wandern des „Nullpunktes" überhaupt nichts und der Meniskus bleibt vollkommen ruhig, wenn die angelegte Spannung gleich Null ist. Es besteht theoretisch die Möglichkeit, daß die Empfindlichkeit des Instrumentes sinken könnte, falls sich im Laufe der Zeit Quecksilber in der Perchlorsäure lösen sollte. Schüttelt man ersteres bei gewöhnlicher Temperatur mit der 20%igen Säure, so ergibt die letztere mit Natriumsulfid keine Spur einer Reaktion. Ich habe das Instrument mit der gleichen Füllung mehrere Monate in Gebrauch gehabt, ohne daß sich die Empfindlichkeit irgendwie geändert hätte. Es scheint also tatsächlich praktisch keine nennenswerte Menge Quecksilber in Lösung zu gehen. Falls dies bei jahrelangem Betrieb doch der Fall sein sollte, könnte man es leicht dadurch verhindern, daß bei der Aufbewahrung eine dritte, etwa aus einem Platindraht bestehende Elektrode mit dem positiven und beide Quecksilbermassen mit dem negativen Pol einer schwachen Spannung verbunden werden, was technisch auf gar keine Schwierigkeiten stößt.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen dürfte aber diese Maßregel überflüssig sein.

Das Instrument hat sich bei dieser Füllung im Laufe von sechs Monaten als vollständig betriebssicher und verläßlich erwiesen; es dürfte also namentlich gegenwärtig einen willkommenen Ersatz für ein Galvanometer bilden, zumal es bei gleicher Empfindlichkeit außerordentlich billig, von jedem Glasbläser leicht herstellbar, bei passender Montage mechanisch sehr wenig empfindlich ist und einen relativ großen inneren Widerstand besitzt, was z. B. für die Einregulierung der Kompensationsspannung mit einem Normalelement erwünscht ist. Wenn man die mikroskopische Ablesung vermeiden will, kann man auch die durch eine Glühlampe beleuchtete Capillare mittels eines Mikroskopobjektives vergrößert auf eine Skala projizieren, wozu das Zimmer meist nicht abgedunkelt zu werden braucht. Es läßt sich auf diese Weise leicht eine Empfindlichkeit von 0,1—0,05 p_H-Einheit erzielen, was fast immer genügt. Abb. 36 zeigt eine neue Form des Instrumentes mit mikroskopischer Ablesung. Das Mikroskop wird in der für die Ablesung besonders bequemen, schiefen Pfeilrichtung montiert. Das Bild der Capillare erscheint jetzt für das Auge in der ästhetisch mehr befriedigenden aufrechten Richtung. Dadurch, daß bei A die Capillare zuerst in eine lotrechte Erweiterung übergeht, wird in einfachster Weise erreicht, daß beim Anlegen einer übergroßen positiven Spannung die elektrolytischen Veränderungen nicht in der Capillare, sondern in der Erweiterung erfolgen, ohne daß ein Quecksilbertropfen abfällt und der Meniskus neu eingestellt werden müßte. Wie oben erwähnt, schadet es indes im Falle der Füllung mit Perchlorsäure auch nichts, wenn die Elektrolyse in der Capillare stattfindet, nur müßte man dann nach jeder sehr starken positiven Belastung etwa 10—15 Sek. warten. Unempfindlich wird das Instrument überhaupt nicht. Das Joch I_1 dient nur als Stütze, I_2 ist eine weite Capillare, die zum Druckausgleich zwischen den lotrechten Schenkeln dient. Zur bequemen Füllung und etwaigen Erneuerung des Elektrolyten sind Schliffstopfen St vorgesehen. Die Abbildung stellt eine perspektivische Ansicht dar; die Schenkel C und D liegen nicht über, sondern nebeneinander, so daß durch D die Beobachtung von C nicht gestört wird. Zur Montage werden beispielsweise die beiden lotrechten Schenkel durch Drahtligaturen oder Blechlamellen auf einem Brettchen oder Blech befestigt, das unter Vermittlung eines „photographischen“

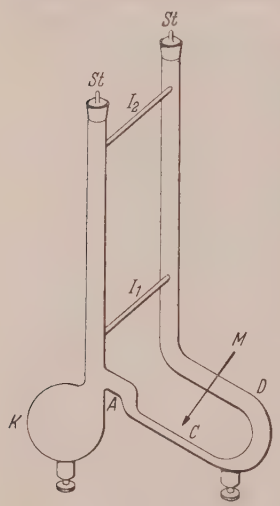


Abb. 36.

Kugelgelenkes und einer Laboratoriumsklammer an einem Stativ befestigt wird. Zur Beobachtung dient ein passend geneigtes Mikroskop mit seinem Beleuchtungsspiegel.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues, unter der Bezeichnung: „Capillarelektrometer nach Uhl" beim Reichspatentamt angemeldetes Instrument beschrieben, das im Gegensatz zu den bisher bekannten Capillarelektrometern durch eine neue Art der Füllung und eine besondere Form dauernd betriebssicher ist und eine bequemere Ablesung gestattet.

Die sedimetrische Kalibestimmung und ihre Verwendung bei Bodenuntersuchungen.

Von

Dr. G. F. Hauser,

früher Assistent am agrikulturchemischen Laboratorium zu Wageningen (Holland).

[Eingegangen am 13. Juli 1942.]

Inhalt.

Seite

Einführung 327
1. Die Apparatur 329
2. Die Vorbehandlung der Bodenextrakte 329
3. Die Bildung des Niederschlages
a) Das Natrium-Kobaltnitritreagens 330
b) Das Verhältnis Lösung zu Reagens 331
c) Das Fällungsmilieu 331
4. Die Fehlerquellen
a) Die Korrelation zwischen Kalimenge und Niederschlagsvolumen . 334
b) Die Fehler der Capillaren 336
c) Der Temperaturfehler 337
5. Die Korrektionsmethoden
a) Die Eichung der Zentrifugiergläser 337
b) Die Temperaturkorrektion 339
6. Beispiele der Analysenausführung und der Korrektionsberechnung . 340
7. Die Genauigkeit der Analyse 342
Zusammenfassung 343

Einführung.

Nachdem L. L. de Koninck[1]) als erster im Jahre 1881 auf die Möglichkeit hingewiesen hat, daß Kalium quantitativ mit Natrium-Kobaltnitrit niederzuschlagen ist, wobei selbst große Mengen anderer Ionen nicht stören, haben verschiedene Analytiker nach ihm diese Fällungsmethode zur Abscheidung von Kalium aus sehr verunreinigten

[1]) Diese Ztschrft. **20**, 390 (1881).

Lösungen verwendet. Die erste quantitative Kaliumbestimmungsmethode auf diesem Wege arbeitete H. J. Hamburger[1]) im Jahre 1915 für seine Blutuntersuchungen aus. Durch Messungen des Niederschlagsvolumens konnte er einige Milligramme Kalium ($K^{\cdot}$) auf 0,1 *mg* $K^{\cdot}$ genau bestimmen. Dies bedeutete damals eine große Verbesserung.

Der Nachteil dieser Methode war ihre große Umständlichkeit. Dies veranlaßte die Forscher O. Arrhenius und H. Riehm[2]), Versuche zur Vereinfachung der Methode anzustellen, durch die es ihnen gelang, eine sehr rasch ausführbare Arbeitsweise auszuarbeiten, die es immerhin gestattete, 2—6 *mg* Kalium (K) mit einer berechneten Genauigkeit von 2% zu bestimmen.

Sie verwendeten für ihre Arbeiten die von Hamburger gebrauchte Apparatur, also kleine trichterförmige, in eine unten zugeschmolzene Capillarröhre auslaufende, sehr starkwandige Zentrifugiergläser mit einem Gesamtinhalt von 3—5 *ccm* (sogenannte Hämatokriten). In diese Gläser pipettierten sie 1,5 *ccm* der unbekannten Lösung und fällten das Kalium dann mit 0,5 *ccm* Natrium-Kobaltnitritlösung nach Hamburger aus. Den Niederschlag zentrifugierten sie dann in der Zentrifuge bei einer bestimmten Tourenzahl in die Capillaren und berechneten aus den Niederschlagshöhen in diesen Capillaren die ursprünliche Kaliummenge.

Später arbeitete H. Riehm[3]) auf derselben Grundlage noch eine Kalibestimmungsmethode zur Massenuntersuchung von Bodenextrakten aus. Dabei wurde das Kalium mit Hilfe von Kraußscher Lösung[4]) aus dem Boden ausgetauscht und danach im ungereinigten Extrakt mit dem Natrium-Kobaltnitrit-Reagens niedergeschlagen. Das geschah der kleinen Kaliummengen wegen jedoch in größeren Zentrifugiergläsern von 35 *ccm* Inhalt, die ebenfalls in unten zugeschmolzene Capillarröhren von 0,77 *mm* innerem Durchmesser ausliefen. Damit konnte er bis zu 0,2 *mg* $K^{\cdot}$ mit einer Genauigkeit von etwa 10% bestimmen. Bei größeren Kaliummengen wurde die Genauigkeit stets größer.

Der Vorteil dieser sedimetrischen Bestimmungsmethode gegenüber den volumetrischen Verfahren [siehe N. J. Volk und E. Truog[5])] liegt darin, daß der benötigte Zeit- und Kostenaufwand nur sehr gering und ihre Ausführung äußerst einfach ist, während ihre Genauigkeit der der volumetrischen Methode, abgesehen von Fällen extrem kleiner Kaliummengen, nicht nachsteht.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **71**, 415 (1915); vgl. diese Ztschrft. **56**, 366 (1917). — [2]) Meddelanden från K. Vetensk. Nobelinstitut **6**, No. 14, 1 (1926). — [3]) Ztschrft. Pflanzenernähr. u. Düngung A **39**, 28 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 138 (1937). — [4]) J. Krauß, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **1**, 301, 304 (1936); vgl. auch diese Ztschrft. **110**, 138 (1937). — [5]) Journ. Americ. Soc. Agron. **26**, 537 (1934).

Am agrikulturchemischen Laboratorium zu Wageningen wurde seit Jahren zur Bestimmung kleiner Kaliummengen (unter etwa 30 *mg* K) diese sedimetrische Methode angewendet und anläßlich der Untersuchungen über die nichtaustauschbare Festlegung des Kalis in den Böden[1]) zu größerer Genauigkeit ausgearbeitet. Diese Verbesserungen sollen im folgenden beschrieben werden.

1. Die Apparatur.

Sie besteht aus 50 kleinen Zentrifugiergläsern nach Hamburger. Der Gesamtinhalt jedes Glases ist 4—5 *ccm*. Von der etwa 60 *mm* langen Capillare mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,8 *mm* sind 57 *mm* in 100 gleiche Teilstriche geteilt. Weiterhin sind acht größere Zentrifugiergläser ähnlich denen von Riehm vorhanden, jedes mit einem Gesamtinhalt von 14 *ccm*. Ihre Capillaren mit demselben inneren Durchmesser von 0.8 *mm* sind nur etwa 50 *mm* lang, von denen die unteren 42.75 *mm* in 75 Teilstriche eingeteilt sind. Der Capillarinhalt je Teilstrich ist also bei beiden Typen derselbe.

Zentrifugiert wurde in einer modernen Corda-Zentrifuge (mit einer maximalen Drehzahl von 3500 Umdrehungen je Minute), in der acht Gläser gleichzeitig Platz finden konnten. Für die Analysen wurde die Drehzahl stets auf 3000 Umdrehungen je Minute gehalten.

2. Die Vorbehandlung der Bodenextrakte.

Wie aus der Arbeit von Riehm bereits hervorgeht, stören die in normalen Bodenextrakten vorkommenden Stoffe die vorliegende Kaliumbestimmung dann nicht, wenn der Extrakt in Kraußscher Lösung hergestellt[2]) oder bei Wasserextrakten eingedampft und der Trockenrest in Kraußscher Lösung aufgenommen wird. Es fallen nämlich in dieser Lösung die Stoffe, welche die Richtigkeit der Analyse gefährden, mit nur einer Ausnahme aus. Hier ist vor allem das Ammonium-Ion zu nennen, das mit dem Nitritreagens, ebenso wie das Kalium, einen Niederschlag von Kobaltgelb bildet. Die im Boden vorkommenden geringen Spuren von Ammoniumsalzen werden durch die QuecksilberII-Ionen der Kraußschen Lösung gefällt. Größere Ammoniumsalzmengen müssen jedoch abgeraucht werden. Die anderen störenden Ionen PO_4''' und gegebenenfalls $Mn^{\cdot\cdot}$ haben auf das Niederschlagsvolumen an und für sich

[1]) G. F. Hauser, Die nichtaustauschbare Festlegung des Kalis im Boden. Dissertation, Wageningen (Holland) 1941.

[2]) Die Zusammenstellung der Lösung nach Krauß ist:

Destilliertes Wasser	1 Liter
NaCl (pro analysi)	120 *g*
$HgCl_2$ (pro analysi)	10 *g*

Nach restloser Auflösung dieser Salze werden 10 *g* MgO (pro analysi) zugefügt; dann wird durchgeschüttelt.

nur einen sehr geringen Einfluß und sind bei dem hohen p_H-Wert der Kraußschen Lösung nicht löslich.

Neben diesen und noch später zu nennenden Vorteilen hat diese Lösung auch noch den Vorzug, daß die Eindampf- bzw. die Abrauchreste der Bodenextrakte, soweit sie sich nicht in der Kraußschen Flüssigkeit lösen, (z. B. Fe, Al, Si usw.) durch die hohe Salzkonzentration stark koaguliert bleiben und daher sehr gut abzufiltrieren sind.

Ein anderes Ion, das die oben zitierten Autoren in diesem Zusammenhang nicht untersucht hatten, das aber das Niederschlagsvolumen des Kobaltgelbes stark vergrößert, ist das Barium-Ion. Es bildet mit dem Natrium-Kobaltnitrit-Reagens ebenfalls einen gelben Niederschlag. Er ist vom Niederschlag des Kaliums oder des Ammoniums mikroskopisch sehr leicht zu unterscheiden. Während nämlich die Krystalle der letzten beiden Verbindungen die Form von Würfeln mit abgeschrägten Kanten haben (Hexaeder-oktaeder), sind die Bariumsalzkrystalle etwas größere sechseckige Plättchen, also Scheiben aus geraden sechseckigen Prismen.

Es ist für diese Kaliumbestimmung also nötig, das Barium vorher vollständig aus der zu analysierenden Lösung zu entfernen.

Bei Säure- und Laugeextrakten der Böden verursachen die großen Mengen an Sesquioxyden resp. an Kieselsäure und auch die von Carbonaten stammenden, oft großen Calciummengen technische Schwierigkeiten, und zwar beim Abrauchen und Filtrieren. In diesen Fällen ist es zweckmäßig, die Sesquioxyde mit reiner Kalkmilch (nicht Bariumhydroxyd) zu fällen, abzufiltrieren und danach die Hauptmasse an Calcium-Ionen mit Ammoniumcarbonat bei basischer Reaktion aus der Lösung zu entfernen. Der in diesem Fall zurückbleibende Rest an Calcium-Ionen stört die weitere Analyse nicht. Der Überschuß an Ammoniumsalzen wird abgeraucht.

Große Kieselsäuremengen werden auf die übliche Art durch Dehydratation mit konz. Salzsäure abgeschieden und abfiltriert. Auch hierbei ist ein nachfolgendes Abrauchen der etwa gebildeten Ammoniumsalze nötig.

3. Die Bildung des Niederschlages.

a) Das Natrium-Kobaltnitrit-Reagens.

Für alle Versuche kam dieses Reagens in der Zusammensetzung zur Verwendung, die von Hamburger vorgeschlagen und die danach von Arrhenius, Richm und auch bei den eigenen Versuchen in jeder Hinsicht zweckentsprechend befunden worden war. Die Herstellung ist folgende:

Lösung A:	Destilliertes Wasser	100 *ccm*
	$Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$	50 *g*
	Eisessig	25 *ccm*
Lösung B:	Destilliertes Wasser	200 *ccm*
	$NaNO_2$ (K-frei)	100 *g*

Beide Lösungen sind verschlossen sehr lange haltbar.

Zur Herstellung des Reagenses werden 6 Teile der Lösung A mit 10 Teilen der Lösung B gemischt; in der ersten Stunde wird öfter umgeschüttelt. Zum Gebrauch muß dieses Gemisch mindestens 16 Stdn. und höchstens 48 Stdn. alt sein. Es wird dann erst abfiltriert, um den durch Spuren von anwesendem Kalium oder Ammonium gebildeten Niederschlag zu entfernen.

b) Das Verhältnis Lösung zu Reagens.

Hamburger warnt vor einem engeren Verhältnis von Lösung zu Reagens als 10:3, da dann die Gefahr bestünde, daß sich Krystallaggregate bilden und dadurch die reine Korrelation zwischen Niederschlagsvolumen und Kalimenge verschlechtert wird. Riehm, der mit äußerst kleinen Kaliummengen arbeitet, findet jedoch nicht einmal bei dem von ihm stets angewendeten Verhältnis von 2:1 Krystallaggregate im Niederschlag. Es scheint demnach, daß nicht nur das genannte Verhältnis von Lösung zu Reagens, sondern vor allem die anwesende Kalimenge von ausschlaggebender Bedeutung für die Aggregatbildung ist. Darauf wird später noch eingegangen.

In den eigenen Versuchen wurde im Anschluß an die Ergebnisse von Hamburger und von Riehm mit folgenden Mischungsverhältnissen gearbeitet: In den kleinen Zentrifugiergläsern wurden 1,5 *ccm* der unbekannten Lösung mit 0,5 *ccm* Reagens versetzt; dies ist ein Verhältnis, das sehr nahe bei dem von Hamburger vorgeschlagenen liegt. In den großen Zentrifugiergläsern, die zur Bestimmung von sehr geringen Kaliummengen Verwendung fanden, wurden 7,5 *ccm* der unbekannten Lösung mit 4 *ccm* Reagens gemengt; das ist ein Verhältnis, das in dem von Riehm vorgeschlagenen Bereich liegt.

c) Das Fällungsmilieu.

Neben den obenerwähnten Vorteilen, welche die Kraußsche Lösung bei der Vorbehandlung der Bodenextrakte bietet, hat sie auch als Fällungsmilieu auf die Krystallisation des Kobaltgelbniederschlages eine sehr günstige Einwirkung. Schon Riehm fand, daß die Größe der Krystalle, welche in Kraußscher Lösung entstanden waren, gleichmäßiger ist als bei den Krystallen, die in reinem Wasser gebildet wurden. Dies muß natürlich der Korrelation zwischen Kaliummenge und Niederschlagsvolumen zugute kommen, wie seine Versuche auch bestätigen. Dieser die Krystallisation regulierende Einfluß der Kraußschen Lösung, welcher dem in ihr enthaltenen Quecksilber zuzuschreiben ist, wurde in den eigenen Versuchen vollkommen bestätigt. Im folgenden sollen die wichtigsten Befunde in dieser Hinsicht Erwähnung finden.

Hamburger schrieb in seiner diesbezüglichen bahnbrechenden Arbeit, daß die Bildung von Krystallaggregaten anstatt von Einzel-

krystallen die Korrelation zwischen Niederschlagsvolumen und Kaliummenge nachteilig beeinflusse und nannte als Ursache dieser Aggregatbildung einerseits, wie gesagt, eine zu hohe Natrium-Kobaltnitrit-Konzentration, andererseits aber auch eine zu hohe Natriumkonzentration. Damit in Widerspruch fand Riehm bei der Fällung in der hohen Natriumkonzentration der Kraußschen Lösung und einem starken Überschuß an Reagens keine Aggregate, sondern nur einzelne Krystalle. Um diesen Widerspruch zu klären, wurden die Niederschläge, die in verschiedenen Fällungsmedien und bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen entstanden, untersucht. Dies geschah in zwei Serien:

Serie 1 bezieht sich auf die Verhältnisse in den kleinen Zentrifugiergläsern, die zur Bestimmung der größeren Kaliummengen geeignet sind und in denen 1,5 *ccm* der unbekannten Lösung (1,5—6 *mg* K enthaltend) mit 0,5 *ccm* Reagens versetzt werden.

Serie 2 bezieht sich auf die Verhältnisse in den großen Zentrifugiergläsern, die zur Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen geeignet sind und in denen 7,5 *ccm* der unbekannten Lösung (0,2—3 *mg* K enthaltend) mit 4 *ccm* Reagens versetzt werden.

In jeder Serie wurde nun das Kalium in drei verschiedenen Medien ausgefällt, und zwar

a) in Kraußscher Lösung,

b) in 12%iger Natriumchloridlösung,

c) in reinem Wasser mit 1 Tropfen Essigsäure.

Dem Zweck der Apparatur entsprechend betrug die Kaliummenge bei den kleinen Zentrifugiergläsern 6 *mg* K in 1,5 *ccm* Lösung und in den großen Gläsern 2 *mg* K in 7,5 *ccm* Lösung.

Serie 1.

Die mikroskopische Untersuchung der Niederschläge erbrachte folgende Resultate:

a) Der Niederschlag bestand aus sehr gleichförmigen und gleich großen runden Krystallaggregaten. Sie waren aus je 15—30 Krystallen zusammengesetzt und hatten einen Gesamtdurchmesser von 15—20 μ. Einzelkrystalle, die eine Seitenlänge von etwa 5 μ hatten, kamen nur sehr sporadisch vor.

b) Der Niederschlag in der Natriumchloridlösung zeigte ein von dem in Versuch a) erhaltenen dadurch abweichendes Bild, daß die Krystallaggregate kleiner waren (Durchmesser 10—15 μ). Überdies kamen hier viel mehr Einzelkrystalle vor, deren Größe sehr stark, und zwar zwischen 3 und 8 μ variierte.

c) Dieser, nach der Arbeitsweise von Hamburger, in angesäuertem Wasser gefällte Niederschlag zeigte ein sehr unregelmäßiges Bild. Neben Aggregaten, deren Durchmesser zwischen 7 und 20 μ variierte, kamen hier sehr viele Einzelkrystalle vor mit Kantenlängen zwischen 3 und 8 μ.

Das Vorkommen von Einzelkrystallen neben den sehr viel größeren Aggregaten ist für eine gute Korrelation zwischen Niederschlagsvolumen und Kaliummenge sehr nachteilig, da die kleinen Einzelkrystalle sich beim Abzentrifugieren des Niederschlages zwischen die großen Aggregate setzen und dadurch nicht das Volumen, sondern nur die Dichte des Sedimentes vergrößern. Die folgende Zusammenstellung möge in diesem Zusammenhang einen Eindruck von der relativen Häufigkeit der Einzelkrystalle in den verschiedenen Niederschlägen geben:

Serie 1.

a) Auf 13,0 Aggregate 1 Einzelkrystall
b) „ 9,1 „ 1 „
c) „ 3,3 „ 1 „

Diese Zahlen bekräftigen die Zahlen von Riehm. Die Kraußsche Lösung eignet sich zum Fällungsmilieu besser als Natriumchloridlösung oder angesäuertes Wasser, da der Niederschlag gleichmäßiger zusammengesetzt ist.

Serie 2.

In der zweiten Serie gaben die Niederschläge das folgende mikroskopische Bild:

a) Es fanden sich nur Einzelkrystalle von gleichmäßiger Größe mit Seitenlängen zwischen 3 und 5 μ. Aggregate sind hier trotz der hohen Konzentrationen an Natriumchlorid und Reagens nicht gebildet worden.

b) Auch hier waren praktisch keine Aggregate anwesend. Im ganzen wurden in drei mikroskopischen Präparaten nur sechs kleine Aggregate gefunden. Die Krystallgröße ist jedoch sehr unregelmäßig und variiert von 1 bis 8 μ, wobei keine vorherrschende Krystallgröße wahrzunehmen ist.

c) Neben den überwiegend vorkommenden Einzelkrystallen mit Seitenlängen von 1—6 μ hatten sich auch viele kleine Aggregate mit Durchmessern zwischen 6 und 8 μ gebildet. Der Niederschlag zeigt ein äußerst unregelmäßiges Bild.

Auch in dieser Serie kommt der günstige Einfluß der Kraußschen Lösung deutlich zum Ausdruck. Hamburgers Annahme, daß bei hohen Natriumchlorid- und Reagenskonzentrationen Krystallaggregate entstehen, kann daraus jedoch nicht bestätigt werden. Auf jeden Fall entstehen die Aggregate besonders zahlreich bei starken Kaliumkonzentrationen. (Eine hohe Natriumchloridkonzentration scheint, wie aus den Zahlen der zweiten Serie hervorgeht, die Aggregatbildung zu hemmen.)

Im folgenden wird sich zeigen, daß sowohl bei hohen Kaliumkonzentrationen, also bei Aggregatbildung, als auch bei geringen Kaliumkonzentrationen, aus denen Einzelkrystalle entstehen, sehr konstante Analysenresultate zu erreichen waren. Dies weist darauf hin, daß die Bildung von Aggregaten an sich keinen nachteiligen Einfluß auf die Korrelation

zwischen Niederschlagsvolumen und Kaliummengen zu haben braucht. Bedingung ist dabei immer nur die Gleichförmigkeit der Aggregate resp. der Krystalle hinsichtlich ihrer Größe und Form.

Diese Bedingung der Regelmäßigkeit ist nun bei der Fällung in Kraußscher Lösung besonders weitgehend erfüllt. Deshalb wurden alle weiteren Analysen stets mit dieser Lösung als Fällungsmedium ausgeführt.

4. Die Fehlerquellen.

a) Die Korrelation zwischen Kaliummenge und Niederschlagsvolumen.

Diese Korrelation mußte als Basis für die sedimetrische Bestimmungsmethode beim Streben nach größerer Genauigkeit in erster Linie einer Kontrolle unterzogen werden. Nach Hamburger und nach Riehm ist diese Korrelation rein, d. h. bei Verdoppelung der Kalimenge verdoppelt sich auch das Niederschlagsvolumen. Es hat sich jedoch an Hand von über 1000 sedimetrischen Kaliumbestimmungen in reinen Kaliumchloridlösungen von bekanntem Gehalt herausgestellt, daß diese einfache Wechselbeziehung nicht besteht, sondern daß systematische Abweichungen auftreten, und zwar in dem Sinn, daß die Vergrößerung der Niederschlagssäule in der Capillare im Verhältnis immer geringer ist als die tatsächliche Vermehrung der Kaliummenge; das heißt also, daß z. B. bei Verdoppelung einer bestimmten Kaliummenge sich die Niederschlagssäule nicht ganz verdoppelt, sondern etwas kleiner bleibt.

Die folgenden Angaben zeigen, daß diese Abweichungen besonders bei sehr kurzen Niederschlagssäulen beträchtliche Werte annehmen.

In den 50 zur Verfügung stehenden kleinen Zentrifugiergläsern wurden je 6 *mg* K' in Kraußscher Lösung niedergeschlagen; die Sedimenthöhe wurde nach dem Zentrifugieren gemessen. Dies wurde zweimal unter genau den gleichen Umständen wiederholt, so daß für jedes Glas drei Parallelwerte vorlagen. Der Durchschnitt aus diesen 150 Zahlen ergab für 6 *mg* K' eine Niederschlagssäule von 87,54 Teilstrichen, das sind je Milligramm K' 14,59 Teilstriche.

Dasselbe Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch in jedem Glas nur 3 *mg* K' anwesend waren. Die durchschnittliche Sedimenthöhe war nun 45,30 Teilstriche, das sind je Milligramm K' 15,10 Teilstriche.

In einer dritten, übrigens gleichartigen Versuchsserie wurden nur 1,5 *mg* K' in jedem Glas niedergeschlagen. Die Sedimenthöhe war dann durchschnittlich 23,61 Teilstriche, das sind je Milligramm K' 15,74 Teilstriche.

In Tabelle I (S. 335) sind diese Zahlen zusammengefaßt. Aus der letzten Spalte läßt sich die prozentuale Steigerung des Niederschlagsvolumens bei abnehmenden Kaliummengen ablesen.

Tabelle I.

Kaliummenge *mg* K'	Durchschnittliche Höhe	Niederschlagssäule je *mg* K'	Relative Zunahme
6	87,54	14,59	100,0
3	45,30	15,10	103,5
1,5	23,61	15,74	107,7

Derselbe Versuch wurde auch mit den zur Verfügung stehenden großen Zentrifugiergläsern ausgeführt. Die Kaliummengen wurden, dem Zweck dieser Gläser entsprechend, kleiner gewählt. Die Resultate sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Kaliummenge *mg* K'	Durchschnittliche Höhe	Niederschlagssäule je *mg* K'	Relative Zunahme
3,2	46,15	14,4	100,0
1,6	24,98	15,6	108,3
0,8	14,00	17,5	121,6
0,4	8,20	20,5	142,4
0,2	4,62	23,1	160,4

Aus diesen Zahlen ist also zu ersehen, daß keine reine Proportionalität zwischen der Kaliummenge und der Niederschlagshöhe besteht. Relativ wird diese Höhe bei abnehmender Kaliummenge größer.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist sehr naheliegend. Bei den höheren Niederschlagssäulen werden die untersten Schichten durch die darüberliegenden viel stärker ineinander gedrückt als bei geringen Niederschlagshöhen. Die durchschnittliche Pressung des Niederschlages muß also in langen Säulen immer größer sein als in kurzen.

Dabei muß allerdings bemerkt werden, daß aus der Form der später zu besprechenden Eichkurve (Abb. 37, S. 338) und aus den Zahlen der Tabellen I und II hervorgeht, daß bei der Sedimentation der Niederschlag sich — von unten aufbauend — zu einer maximalen Dichte schon während der Sedimentation zusammensetzt, so daß nach beendetem Zentrifugieren die Dichte des Niederschlages in den unteren Schichten ziemlich gleich ist und erst in den obersten Schichten rasch abnimmt. Daraus erklärt sich das Zahlenbild der Tabellen I und II und Abb. 37 (S. 338), das zeigt, daß der Einfluß der Säulenlängen auf die genannte Proportionalität bei sehr geringen Niederschlagshöhen viel größer ist als bei größeren Niederschlagsmengen.

Hieraus ergibt sich also, daß Kaliummenge und Niederschlagshöhe nicht rein proportional sind und daß es zur Erreichung größerer Genauigkeiten nötig ist, die Ablesungen entsprechend der Niederschlagshöhe zu korrigieren.

b) Die Fehler der Capillaren.

Eine zweite Fehlerquelle in dieser Bestimmungsmethode ist die, daß die Capillaren der Zentrifugiergläser oft ziemlich große individuelle Unterschiede aufweisen. Es fiel bei den Versuchsbestimmungen sofort auf, daß jedes Glas ganz bestimmte Abweichungen vom Durchschnittswert jedes Mal wieder zeigt. Die Auswägung mit Quecksilber ergab, daß die inneren Capillarweiten bei verschiedenen Gläsern nicht ganz miteinander übereinstimmten. Abweichungen resp. Unregelmäßigkeiten im Lumen kamen nicht vor, dagegen wurden Fehler im zugeschmolzenen Unterende der Capillaren gefunden, die beim Zuschmelzen durch das Zusammenziehen oder durch zu starkes Auseinanderblasen entstanden waren. An folgendem, auch für die anderen Gläser charakteristischen Beispiel möge dies erläutert werden:

Das Glas Nr. 28 gibt stets zu hohe Werte. Die Capillare wurde durch Auswägung auf fünf verschiedenen Höhen gemessen. In Tabelle III sind die Resultate zusammengestellt:

Tabelle III.

Höhe der Quecksilbersäulen in Teilstrichen	Gewicht des Glases mit Quecksilber *g*	Quecksilber je Teilstrich *mg*
97,4	10,4668	
		4,84
73,9	10,3530	
		4,83
47,8	10,2270	
		4,77
21,4	10,1011	
		4,83
10,1	10,0465	
		3,71
0	10,0090	

Aus der letzten Spalte dieser Tabelle ist zu sehen, wieviel Milligramme Quecksilber in dem jeweils zugehörigen Abschnitt der Capillare auf einen Teilstrich kommen. Zwischen dem 10. und dem 100. Teilstrich wurden stets etwa 4,8 *mg* Quecksilber je Teilstrich gewogen, woraus sich ergibt, daß in diesem oberen Stück die Capillare überall einen Durchmesser von 0,89 *mm* hat. Die Abweichungen in diesem Stück sind nur sehr gering.

Zwischen den Teilstrichen 0 und 10 ist jedoch der Capillarinhalt zu gering, und zwar um 11,3 *mg* Hg, was mit 2,35 Teilstrichen übereinkommt. Mit der Lupe ist nun sehr deutlich zu sehen, daß die Capillare sich beim Zuschmelzen zusammengezogen hat und ihr Lumen nun beim Nullstrich in einer Spitze endigt.

So haben alle Capillaren mehr oder weniger starke Abweichungen. Riehm schlägt vor, alle stark abweichenden Gläser auszuschließen und für die Bestimmungen nicht zu verwenden.

Abgesehen davon, daß man dadurch nur die gröbsten Fehler beseitigt, die kleineren aber beibehält, die dann besonders bei Bestimmungen kleiner Kaliummengen die Genauigkeit stark drücken, ist es oft aus anderen Gründen nicht möglich, eine Auswahl ganz gleicher Zentrifugiergläser zu treffen. Das Herstellen dieser Gläser ist Handarbeit. Erfahrungsgemäß weichen die Gläser von zwei verschiedenen Bestellungen immer etwas voneinander ab, sind aber in einer Serie ziemlich gleich. Dadurch wird bei einem Gläserbestand, der einige Male durch Neubestellungen ergänzt worden ist, die Auswahl einer einheitlichen Serie praktisch unmöglich sein, ganz abgesehen von den hohen Kosten, die ein Ausschließen dieser teuren Gläser mit sich bringt.

Es ist jedoch möglich, all diese großen und kleinen individuellen Abweichungen der Capillaren durch eine weiter unten beschriebene Eichung zu korrigieren. Zugleich läßt sich dabei auch der unter a) beschriebene Einfluß der Niederschlagshöhe mitkorrigieren.

c) Der Temperaturfehler.

Die Temperatur, bei der die Fällung stattfindet, beeinflußt das Volumen des Niederschlages. Bei höheren Temperaturen ist die Niederschlagshöhe größer, bei tieferen kleiner. Nach Riehm muß die Temperatur bei der Fällung zwischen 17 und 21° C liegen. Auch diese allerdings geringe Fehlerquelle verlangt eine Korrektion. Sie ist sehr einfach auszuführen und soll ebenfalls weiter unten beschrieben werden.

5. Korrektionsmethoden.

a) Die Eichung der Zentrifugiergläser.

Durch die Eichung lassen sich die ersten zwei der obengenannten Fehlerquellen, also erstens die unvollkommene Proportionalität zwischen Kaliummenge und Niederschlagshöhe und zweitens die individuellen Abweichungen jeder einzelnen Capillare, ausschalten. Die Eichung wird wie folgt ausgeführt:

Wie auf Seite 334 schon beschrieben, werden alle Gläser zugleich mit Kraußscher Lösung von bekanntem Kaliumgehalt beschickt und nach der Fällung die abzentrifugierten Niederschlagshöhen gemessen. Dies geschieht in dreifacher Ausführung und mit verschiedenen Kaliummengen. Für den vorliegenden Fall sind die Eichpunkte der kleinen Gläser in den beiden ersten Spalten der Tabelle I (S. 335) angegeben, die der großen Gläser in den entsprechenden Spalten der Tabelle II (S. 335).

Bei dieser Eichung muß für eine möglichst konstante Temperatur bei der Fällung gesorgt werden, um Temperaturfehler auszuschalten.

Man erhält für jedes Glas und jede gemessene Kaliummenge drei Parallelwerte, aus denen der Durchschnitt berechnet wird. Bei den Capillaren von etwa 0,8 *mm* innerer Weite ist die Niederschlagssäule für 1 *mg* K ungefähr 15 Teilstriche. (Siehe die Tabellen I und II, S. 335.) Dieser Wert (15,00) wurde als Basis für die Korrektion angenommen. Teilt man für eine bestimmte Niederschlagshöhe diesen theoretischen Wert (also z. B. 60 Teilstriche für 4 *mg* K) durch den abgelesenen Wert (den Durchschnitt aus den drei Parallelbestimmungen), dann erhält man einen Faktor, der, multipliziert mit dem abgelesenen Wert, den theoretischen Wert ergibt. So errechnen sich für jedes Glas drei typische Faktoren, von denen jeder zu seiner bestimmten Niederschlagshöhe gehört.

Da es jedoch Zufall wäre, wenn die Niederschlagshöhe einer unbekannten Lösung gerade mit der eines Eichpunktes übereinstimmte, wurde das geeichte Capillarvolumen, an Hand der graphischen Darstellung

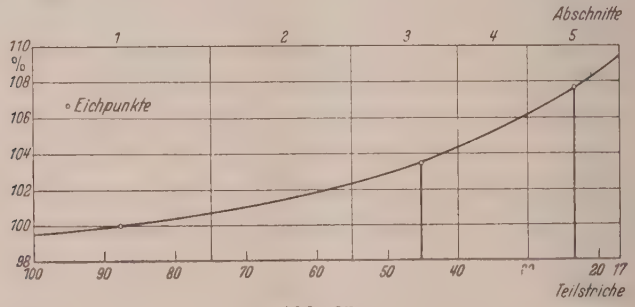


Abb. 37.

(Abb. 37), in Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte der zugehörige Faktor bestimmt.

In dieser graphischen Darstellung ist der geeichte brauchbare Meßbereich der kleinen Gläser von 17—100 Teilstrichen auf der Abscisse aufgetragen. Auf dieser Achse sind auch die drei Eichpunkte (Spalte 2 der Tabelle I, S. 335) angegeben. In der Ordinatenrichtung ist die prozentuale Steigung des Niederschlagsvolumens bei abnehmender Kalimenge abzulesen. (Letzte Spalte der Tabelle I.) Durch die so gefundenen Punkte ist nun eine Linie zu ziehen, welche die relative Zunahme des Niederschlagsvolumens und damit auch den Verlauf der Eichfaktoren bei abnehmender Niederschlagshöhe wiedergibt.

Es ist nun an Hand dieser Zeichnung ein Leichtes, den gesamten Meßbereich in fünf Abschnitte zu teilen, so daß die Schnittpunkte ihrer vertikalen Grenzlinien mit der Kurve womöglich gleichmäßig in vertikaler Richtung verteilt sind und die Eichpunkte ungefähr in der vertikalen Mitte zwischen zwei Grenzpunkten liegen (Abb. 37).

Für die Abschnitte 1, 3 und 5 gelten also für jedes Glas die ihm zugehörigen drei Eichfaktoren, während für die Abschnitte 2 und 4 die Durchschnittswerte aus den beiden Nachbarfaktoren berechnet werden.

Aus der Abb. 37 ist zu ersehen, daß im vorliegenden Fall fünf Abschnitte wohl das Minimum sind, da der mögliche Fehler im fünften Abschnitt immerhin noch 2% beträgt. Es ist weiterhin für die Genauigkeit dieser Analysen immer günstig, mit hohen Niederschlagssäulen zu arbeiten. Bei den Analysen, für welche die kleinen Zentrifugiergläser verwendet werden, ist, wie aus der weiter unten gebrachten Arbeitsvorschrift hervorgeht, diese Genauigkeitsbedingung meistens leicht zu erfüllen.

Bei den großen Gläsern, die zur Bestimmung kleinster Kalimengen verwendet werden, ist es natürlich nicht möglich, mit hohen Niederschlagssäulen zu arbeiten. Deshalb wurde hier zu einer anderen Korrektionsmethode gegriffen. Die acht zur Verfügung stehenden großen Gläser waren zugleich geliefert worden und daher sehr einheitlich. Die individuellen Fehler der Gläser fielen deshalb in diesen Fällen nicht stark ins Gewicht. Wohl ist darauf zu achten, daß der Nullstrich meist nicht genau bei der unteren Grenze des Capillarlumens steht. Dies kann bei der Messung der Niederschlagshöhe leicht in Rechnung gezogen werden. Der Fehler, der bei diesen kleinen Niederschlagsmengen die ausschlaggebende Rolle spielt, ist, wie bereits erwähnt, die schlechte Korrelation zwischen Niederschlagshöhe und Kaliummenge.

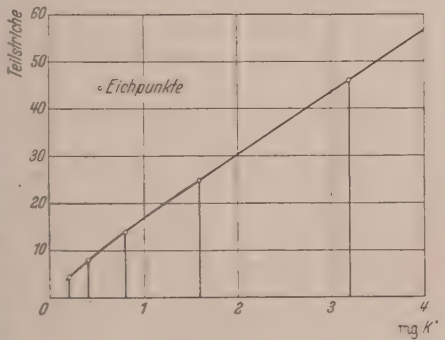


Abb. 38.

Zur Korrektion dieser Fehler ist eine Einteilung der Höhen in Abschnitte, wie in Abb. 37 (S. 338) nicht möglich, da der Verlauf der Kurve viel zu steil ist. Es wurden daher fünf Eichpunkte bestimmt (angegeben in den ersten zwei Spalten der Tabelle II, S. 335); aus ihnen wurde eine Kurve konstruiert (Abb. 38), aus der sofort abzulesen ist, wieviel Kalium einer bestimmten Niederschlagshöhe in diesen Zentrifugiergläsern entspricht. Auf der Abscisse ist eine Einteilung nach der Kaliummenge (*mg* K') angebracht, auf der Ordinate sind die Niederschlagshöhen aufgetragen. Durch die fünf empirisch ermittelten Punkte ist die Eichkurve gezogen. Es ist also für jede Niederschlagshöhe direkt die Kaliummenge abzulesen.

b) Die Temperaturkorrektion.

Es stößt oft auf praktische Schwierigkeiten, stets eine bestimmte Fällungstemperatur einzuhalten. Von dieser Temperatur ist jedoch das

Niederschlagsvolumen abhängig, wenn dieser Einfluß auch nicht stark ist. Es ist nun sehr einfach, diese Schwankungen dadurch zu korrigieren, daß man bei jeder Analysenserie, also unter denselben Fällungsbedingungen, zwei Analysen einer bekannten Kaliumsalzlösung als Vergleichsbestimmungen mitlaufen läßt. Die prozentuale Abweichung dieser Bestimmungen vom theoretischen Wert ist nun bei der Ausrechnung der anderen Analysenresultate in Rechnung zu stellen.

6. Beispiele der Analysenausführung und der Korrektionsberechnung.

Beispiel 1.

Im geglühten Eindampfrückstand des Extraktes werden etwa 20 *mg* $K^{\cdot}$ erwartet. Dieser Rest wird nach Abkühlung in genau 7,5 *ccm* Kraußscher Lösung aufgenommen und nach guter Durchmischung durch ein trockenes mittelhartes Filter (7 *cm* Durchmesser) in ein trockenes Reagensglas filtriert. Aus dem Filtrat werden mittels Pipette drei kleine Zentrifugiergläser mit je 1,5 *ccm* beschickt und dann unter Umrühren 0,5 *ccm* des zwischen 16 und 48 Stdn. alten Natrium-Kobaltnitrit-Reagenses zugesetzt. Nachdem das Ganze eine Nacht gestanden hat, wird der Niederschlag mit einem dünnen Ebonitstäbchen ganz von der Glaswand gelöst und bei 3000 Touren je Minute in die Capillare zentrifugiert. Bei Zentrifugen, in denen die Gläser nicht genau in radialer Richtung ausschwingen können, setzt sich ein Teil des Niederschlages am trichterförmigen Teil des Glases ab und kommt nicht in die Capillare. Man stellt dann nach 3—5 Min. die Zentrifuge ab und dreht, ohne den Niederschlag aufzulockern, jedes Glas eine halbe Umdrehung um seine eigene Achse und zentrifugiert noch einmal 3 Min. Wenn nötig, wiederholt man das noch einmal. Dann ist der Niederschlag sicher ganz in der Capillare. Eine Zentrifugierdauer von je 3—5 Min. genügt auch bei den großen Zentrifugiergläsern auf jeden Fall. Die Niederschlagshöhe wird mit einer Lupe abgelesen.

Im vorliegenden Fall wurden die in der zweiten Spalte der Tabelle IV wiedergegebenen Werte gefunden:

Tabelle IV.

Glas No.	Ablesung (Teilstriche)	Eichfaktor (Abschnitt 2) *)	Korrigierte Höhe †)	*mg* K §)	Durchschnitt
27	71,2	0,976	69,5	4,64	
28	78,0	0,899	70,1	4,68	4,67
29	74,1	0,950	70,4	4,69	

*) Siehe Abb. 37 (S. 338).
†) Ablesung multipliziert mit dem Eichfaktor.
§) Korrigierte Höhe geteilt durch 15 (15 Teilstriche = 1 *mg* K).

Wir finden also 4,67 *mg* K' je Glas, bzw. je 1,5 *ccm* Lösung; das sind für 7,5 *ccm* Lösung 23,35 *mg* K'. Zur Temperaturkorrektion ist auf genau dieselbe Art eine Kaliumchloridmenge von genau 20 *mg* K' mitbestimmt worden. Es wurde der Wert 19,63 gefunden. Die Temperaturkorrektion beträgt demnach:

$$23{,}35\,\frac{20}{19{,}63}=23{,}8\ mg\ K'.$$

Beispiel 2.

In einem anderen Fall wurden nur etwa 5 *mg* K' erwartet. Der geglühte Eindampfrückstand wurde deshalb nicht in 7,5, sondern nur in 5 *ccm* Kraußscher Lösung aufgenommen. Man filtrierte und füllte aus dem Filtrat nur zwei kleine Zentrifugiergläser wieder mit je 1½ *ccm*. Im übrigen wurde auf die oben beschriebene Art verfahren. Die abgelesenen Werte usw. sind in der Tabelle V zusammengestellt, deren Einteilung mit Tabelle IV übereinstimmt.

Tabelle V.

Glas No.	Ablesung (Teilstriche)	Eichfaktor (Abschnitt 5)	Korrigierte Höhe	*mg* K	Durchschnitt
10	19,7	1,004	19,8	1,320	1,323
11	22,2	0,894	19,9	1,326	

Diese 1,323 *mg* K' wurden in 1,5 *ccm* der Lösung gefunden. In 5 *ccm* waren also 4,41 *mg* K' enthalten. Die Mitbestimmung von genau 20 *mg* K' ergab den Wert 19,72; die Temperaturkorrektion wurde daher wie folgt errechnet:

$$4{,}41\,\frac{20}{19{,}72}=4{,}47\ mg\ K'.$$

Hieraus möge hervorgehen, daß durch die richtige Wahl der Menge Kraußscher Lösung, in welcher der Glührest aufgenommen wird, die Niederschlagshöhe im Bereich des geeichten Höhenabschnittes gehalten werden kann.

Beispiel 3.

Die im zweiten Beispiel angeführte Bestimmung wurde wiederholt. Da jedoch die gefundene Kaliummenge so klein war, konnten nun die großen Zentrifugiergläser herangezogen werden. Genau derselbe Bodenextrakt wurde noch einmal hergestellt, eingedampft und geglüht.

Der Glührückstand wurde nun in 10 *ccm* der Kraußschen Lösung aufgenommen; man filtrierte und brachte von dem Filtrat mittels geeichter Pipette 7,5 *ccm* in eines der beschriebenen großen Zentrifugiergläser. Unter Rühren setzte man 4 *ccm* Reagens zu und zentrifugierte

den Niederschlag am nächsten Tag auf dieselbe Art wie bei den kleinen Gläsern ab. Die Niederschlagshöhe betrug 51,3 Teilstriche. Nach der graphischen Darstellung in Abb. 38 (S. 339) entspricht diese Höhe 3,6 *mg* K', und zwar gilt dies für 7,5 *ccm* Lösung. In 10 *ccm* Lösung waren also 4,8 *mg* K' vorhanden. Zur Temperaturkorrektion waren in großen Gläsern genau 2 *mg* K' (als Kaliumchlorid) auf dieselbe Weise niedergeschlagen und abzentrifugiert worden, wobei sich ein Wert von 2,17 ergab. Die Temperaturkorrektion war demnach:

$$4{,}8\,\frac{2}{2{,}17} = 4{,}42\ mg\ K'.$$

Zum letzten Beispiel sei hier noch bemerkt, daß nach dem Aufnehmen des Glührückstandes in Kraußscher Lösung durch ein möglichst kleines Filter abfiltriert werden muß, wobei keine Verluste dieser Lösung vorkommen dürfen. Bei guter Ausführung erhält man ungefähr 8,5 *ccm* Filtrat, so daß man mit etwa 1 *ccm* Lösung jeweils die Pipette vorspülen kann.

7. Die Genauigkeit der Analyse.

An Hand der sehr zahlreichen Analysen bekannter Lösungen und Bodenextrakte wurde die Genauigkeit dieser Analysenmethode berechnet. Es ist nicht möglich, dieses sehr umfangreiche Zahlenmaterial hier ganz anzuführen. Es sei aber zur Orientierung über diesen wichtigen Punkt folgendes gesagt:

Bei Analysen, bei denen mehr als 5 *mg* K' zu bestimmen sind, wurden je Analyse zwei oder mehr kleine Zentrifugiergläser gefüllt und die Ablesungen mittels der Eichfaktoren korrigiert. Aus diesen korrigierten Zahlen wurde der mittlere Fehler für die einzelnen Bestimmungen berechnet. Dieser Fehler, ausgedrückt in Prozenten des zugehörigen Durchschnittswertes, gibt ein Bild von den Schwankungen der Niederschlagshöhen unter übrigens gleichen Umständen und damit auch von der Fehlergrenze dieser Bestimmungsmethode.

Aus 97 Analysen, bei denen bis zu 80 *mg* K' bestimmt und wobei nach Aufnehmen des Glührestes in 20 *ccm* Kraußscher Lösung je Analyse acht kleine Zentrifugiergläser gefüllt wurden, berechnete sich der Mittelwert der mittleren Fehler all dieser Analysen auf 0,5%. Die Schwankung der Fehler der einzelnen Analysen war sehr gering. Nur eine dieser 97 Bestimmungen wies einen Fehler von 0,87% auf. Die anderen lagen alle unter 0,8%.

Bei der Bestimmung kleinerer Kaliummengen, bei der je Analyse nur drei kleine Zentrifugiergläser gefüllt werden konnten, war der mittlere Fehler größer. Er lag bei 192 Bestimmungen nur in fünf Fällen über 2%. Der Mittelwert aus diesen mittleren Fehlern war 0,8%.

Bei Analysen von Kaliummengen zwischen 5 und 10 *mg* K', wobei nur zwei kleine Zentrifugiergläser zur Verwendung kamen, war bei 76 Bestimmungen nur in zwei Fällen der Fehler größer als 2%, während sich der Mittelwert all dieser 76 Fehler auf 1.3% berechnete.

Bedingung zur Erreichung dieser hohen Genauigkeit ist dabei nur, daß die Niederschlagshöhen im geeichten Gebiet, also im vorliegenden Fall bei den kleinen Zentrifugiergläsern, zwischen 17 und 100 Teilstrichen liegen.

Für die großen Zentrifugiergläser gelten dieselben Fehlergrenzen, soweit es sich um Niederschlagshöhen über 20 Teilstriche handelt. Unter diesem Wert betragt die Schwankung der Säulenlänge stets 0.2—0,6, in Extremfällen 0.8 Teilstriche, so daß also der Fehler mit sinkender Kaliummenge stets zunimmt. Bei 1 *mg* K' ist dann mit einem Fehler von 7—10% zu rechnen. Dies gilt selbstverständlich nur für die hier gebrauchten Capillaren mit 0.8 *mm* innerer Weite. Durch den Gebrauch engerer Capillaren wird die Niederschlagshöhe je Kaliummenge stark erhöht; sie wird z. B. bei Halbierung des inneren Capillardurchmessers vervierfacht. Es liegt darin also die Möglichkeit eingeschlossen, die Genauigkeit der sedimetrischen Analyse für die Bestimmung kleiner Kaliummengen noch stark zu erhöhen.

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Übersicht über die bisherige Entwicklung dieser Methode und nach einer Beschreibung der gebrauchten Apparatur wird gezeigt, daß sich bei Verwendung der Kraußschen Lösung eine Vorbehandlung der Bodenextrakte in den meisten Fällen auf das Entfernen der Ammoniumsalze beschränken kann. Nur bei Anwesenheit von Barium-Ionen ist diese Analyse nicht fehlerfrei möglich. Das Barium-Ion muß daher erst quantitativ entfernt werden.

An Hand von mikroskopischen Untersuchungen wird gezeigt, daß der Kobaltgelbniederschlag gleichmäßiger gebaut war, wenn er sich in Kraußscher Lösung gebildet hatte, als bei der Entstehung in anderen Medien. Der Bildung von Krystallaggregaten kommt keine nachteilige Bedeutung zu.

Zwischen der Kaliummenge und der Niederschlagshöhe besteht keine reine Proportionalität. Die Abweichungen sind besonders bei kleinen Niederschlagshöhen groß. Ebenso sind die Capillaren der Zentrifugiergläser oft nicht ganz gleich, sondern weisen mehr oder weniger starke Fehler auf.

Es wird eine Methode zur Eichung der Zentrifugiergläser beschrieben, die es auf eine sehr einfache Weise möglich macht, all diese genannten Abweichungen und Fehler zu korrigieren, so daß selbst mit sehr inhomogenem Glasmaterial große Genauigkeiten erzielt werden können. Auch

lassen sich Temperaturfehler auf eine einfache Art, die ebenfalls beschrieben wurde, korrigieren.

Einige Beispiele geben ein Bild von der Durchführung der Analyse und von der Zahlenkorrektion.

Die Genauigkeit der Bestimmungen liegt bei Kaliummengen abwärts bis zu 4 *mg* $K^{\cdot}$ unter 2%, wird dann langsam geringer und erreicht bei 1 *mg* $K^{\cdot}$ mit der beschriebenen Apparatur einen Fehlerwert von 7—10%. Die Verwendung engerer Capillaren machten eine Erhöhung der Analysengenauigkeit bei kleinen Kaliummengen möglich.

Spektroskopischer Nachweis der Opiumalkaloide[1]).

Von

Paul Csokán.

[Eingegangen am 29. Juni 1942.]

Das aus dem Zellsaft des unreifen Mohns (Papaver somniferum) erhaltene Opium (Laudanum) ist keine einheitliche Substanz, sondern es enthält neben dem Hauptbestandteil Morphin noch 25 Nebenalkaloide. Einige von diesen bzw. deren Abkömmlinge werden in der Chirurgie infolge ihrer spasmolytischen, analgetischen usw. Wirkung als Arzneimittel mit großem Erfolg verwendet. Die qualitative Trennung der einzelnen Alkaloide ist meistens sehr schwierig. Ihr chemischer Nachweis wird im allgemeinen mit Hilfe ihrer Farbreaktionen mit den verschiedensten anorganischen und organischen Stoffen durchgeführt. Die Farbänderung ist aber häufig nicht genügend scharf und charakteristisch für die Bestimmung der betreffenden Alkaloide. Die Genauigkeit und die Anwendungsmöglichkeiten dieser Farbenreaktionen wurden in der Literatur oft erörtert; deshalb werden sie der Kürze wegen an dieser Stelle nicht wiederholt.

Da die Molekülstruktur der einzelnen Alkaloide verschieden ist, besteht die Möglichkeit ihrer Unterscheidung auf Grund der ultravioletten Lichtabsorption. Über derartige Untersuchungen möchte ich im folgenden kurz berichten.

Die Meßmethode.

Der molekulare Extinktionskoeffizient (ε) für die Wellenlänge λ wird durch das Beer-Lambertsche Gesetz gegeben:

$$\log I_0/I = \varepsilon.c.d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wobei I_0 bzw. I die Intensitäten des ungeschwächten, bzw. des geschwäch-

[1]) Die spektroskopischen Aufnahmen wurden in dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Horthy Miklós-Universität, Szeged (Ungarn) durchgeführt.

ten Lichtes, c die molare Konzentration der gelösten Substanz und d die durchstrahlte Schichtdicke der Lösung in Zentimetern bedeuten.

Die Absorptionsspektren wurden mittels des Spektrographen für Chemiker von Zeiss aufgenommen. Als Lichtquelle diente das Licht eines zwischen Wolfram-Elektroden mit 12000 V angeregten Funkens. Die Vergleichsspektren wurden mit dem Winterschen Silbergitter photographiert. Bezüglich der Einzelheiten der Meßmethode verweise ich auf frühere Arbeiten[1]).

Die untersuchten Alkaloide stammten teils von der Firma S. Boehringer (Ingelheim am Rhein), teils von der Firma E. Merck (Darmstadt). Zum Vergleich wurde auch die Lichtabsorption einiger an der Bildung der Alkaloide teilnehmender Grundsubstanzen gemessen.

Als Lösungsmittel dienten doppelt destilliertes Wasser und 96%iger Äthylalkohol. Die Lösungen wurden im allgemeinen in 0,001 molarer Konzentration hergestellt. Die Vergleichsspektren wurden mit reinen Lösungsmitteln aufgenommen.

Die durch Berücksichtigung der Wellenlänge λ und der log ε-Werte graphisch erhaltenen Extinktionskurven werden in den Abb. 39 bis 44 wiedergegeben.

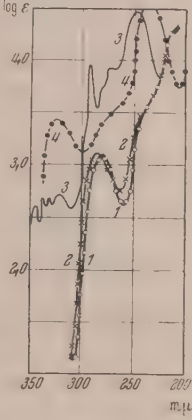


Abb. 39.

Die Meßergebnisse.

In dem Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung von Morphin-Chlorhydrat ist eine scharfe Bande bei 282 mμ und eine verwischte bei 242 mμ zu beobachten. Die in äthylalkoholischer Lösung gemessenen Extinktionsbanden sind mäßig nach dem Rot verschoben (Abb. 39). Die Extinktionskurven des Morphins von N. Kitasato[2]), P. Steiner[3]) und A. Girardet[4]) sind wegen der Unvollkommenheit der experimentellen Anordnung und der Meßmethode mangelhaft und können nur zum groben qualitativen Vergleich dienen. Die Lage der Bandenmaxima stimmt mit der, die ich fand, annähernd überein. Es gibt zwischen den Extinktionskurven des Morphins bzw. des Morphin-Chlorhydrats (Abb. 39, Kurven 1 u. 2) keinen wesentlichen Unterschied, nur die log ε-Werte des letzteren liegen höher (Kurve 2: Morphin · HCl · C_2H_5OH).

1-3-Dimethyl-6-7-dimethoxy-isochinolin (synthetisch hergestellt) hat bei 325, 274 und 237 mμ Bandenmaxima (Abb. 39, Kurve 4).

Das Spektrum des Phenanthrens besteht aus zahlreichen kleinen, aber zu scharfen Banden (Abb. 39, Kurve 3).

[1]) A. v. Kiss und M. Gerendás, Acta chem. min. phys. Univ. Szeged **4**, 272 (1935); A. v. Kiss, Acta chem. min. phys. Univ. Szeged **6**, 101 (1937); P. Csokán, Acta chem. min. phys. Univ. Szeged **6**, 288 (1938). — [2]) Acta photochimica **3**, 241 (1903). — [3]) Bull. Soc. Chim. Biol. 1924, S. 251. — [4]) Journ. Chem. Soc. London 1931, S. 2630.

Die Extinktionskurve des Kodein-Chlorhydrats (Abb. 40, Kurve 2) verläuft mit der des Morphins (Kurve 1) gleich. Auch das Thebain-Chlorhydrat (Kurve 3) zeigt in der Extinktionskurve denselben Verlauf wie das Morphin, die Bandenmaxima sind aber erhöht.

Apomorphin-Chlorhydrat (Abb. 41, Kurve 1) hat bei 275 mμ ein scharfes Maximum, bei 310 und 236 mμ verwischte Banden. Die Spektren des Apomorphins und des Apomorphin-Chlorhydrats zeigen nur einen bedeutungslosen Unterschied. In der Absorptionskurve des Aporphins (Kurve 2) ist nur eine starke Bande bei 265 mμ zu finden; außerdem ist eine Ausbuchtung bei 220 mμ zu beobachten. Die Extinktionskurve des Epiapomorphins ähnelt sehr der des Morphothebains (Kurve 3).

Papaverin (Abb. 42, Kurve 1) hat bei 247 mμ eine höhere, starke Extinktionsbande, bei 311 und 280 mμ zwei niedrigere, hinsichtlich des

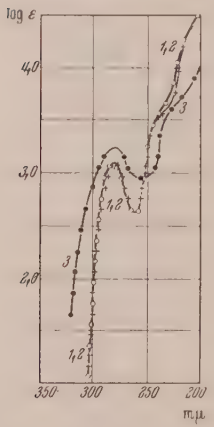


Abb. 40.

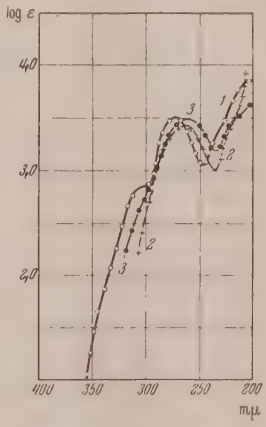


Abb. 41.

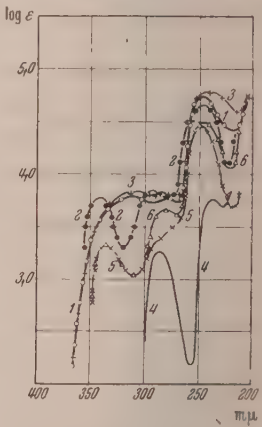


Abb. 42.

Extinktionswertes kaum verschiedene Banden. Zum Vergleich wurde auch die Absorptionskurve des synthetisch hergestellten, mit dem natürlichen Papaverin fast gleiche Struktur besitzenden 1-Homoveratryl-3-methyl-6-7-dimethoxy-isochinolins (Kurve 2) aufgenommen. Die Lage seiner Bandenmaxima rückt nach Rot hin, die log ε-Werte werden aber beibehalten. Die Absorptionskurve einer äquimolekularen Mischlösung von 1-3-Dimethyl-6-7-dimethoxy-isochinolin (Kurve 5) und Veratrol (Kurve 4) hat mit der des Papaverins gleichen Verlauf. Das Veratrol hat bei 275 und 226 mμ je eine Bande. In der von Steiner[1]) veröffentlichten Extinktionskurve des Papaverin-Chlorhydrats (Kurve 3) wurden die Maxima mäßig verschoben. Das weist darauf hin, daß das durch ihn untersuchte Papaverin nicht chemisch rein war (Kurve 6 : Papaverin berechnet).

In der Extinktionskurve des Narcotin-Chlorhydrats (Abb. 43, S. 347, Kurve 1) sind bei 200 und 310 mμ zwei Maxima und bei 280 mμ eine

[1]) Compt. rend. **175**, 1146 (1922).

Inflexion zu beobachten. Die in äthylalkoholischer Lösung erhaltene Extinktionskurve des Narcotins (Kurve 2) von Steiner zeigt nur eine unwesentliche Veränderung. Die Ausbiegung bei 280 mμ fiel mit der der zweiten Bande fast völlig zusammen. Narcein-Chlorhydrat (Kurve 4) hat bei 285 mμ ein stärkeres Maximum. Die Bande um 235 mμ wurde durch den aufsteigenden Ast ziemlich verwischt. Ferner fand man bei 350 mμ eine niedrige, breite Bande. Es soll bemerkt werden, daß das mit dem Narcotin gleich aufgebaute Hydrastin (Kurve 3), das aber eine andere pflanzliche Herkunft hat, genau so absorbiert wie das Narcotin.

Hydrokotarnin-Chlorhydrat (Abb. 44, Kurve 2) hat bei 286 und 215 mμ je ein charakteristisches Maximum. In der Extinktionskurve des zum Vergleich aufgenommenen Benzal-äthylamins (Kurve 3) ist nur ein

Abb. 43.

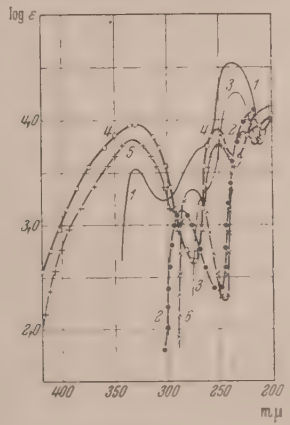


Abb. 44.

einziges Maximum bei 246 mμ zu finden. Kotarnin-Chlorhydrat (Kurve 4) hat bei 220 mμ ein verwischtes, bei 250 mμ ein scharfes und bei 335 mμ ein außerordentlich starkes und breites Bandenmaximum, das von dem bei 250 mμ liegenden Maximum durch ein tiefes Minimum getrennt wird. (Kurve 1: 1-3-Dimethyl-6-7-dimeth xy-isochinolin; Kurve 5: Kotarnin · HCl + 0,01 m-Natronlauge, Kurve 6: Veratrol).

Die Besprechung der Versuchsdaten.

Die Aufteilung der Opiumalkaloide geschieht in der Regel nach den homocyclischen oder heterocyclischen Ringsystemen, die das Molekülskelett bilden.

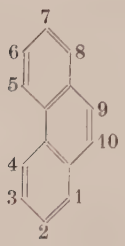
I. Alkaloide mit Phenanthren-Isochinolin-Skelett.

A. 1. Morphin, 2. Kodein, 3. Thebain, 4. Neopin.

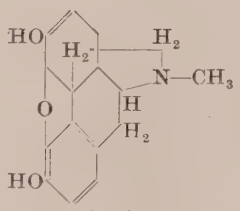
B. 1. Apomorphin, 2. Aporphin, 3. Morphothebain, 4. Epiapomorphin.

II. Alkaloide mit Benzyl-Isochinolin-Skelett.

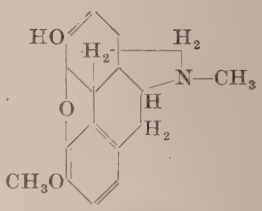
1. Papaverin, 2. Narcotin, 3. Narcein, 4. Kotarnin bzw. Hydrokotarnin.



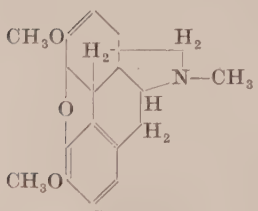
Phenanthren



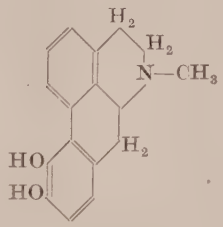
Morphin
(Robinson-Formel)



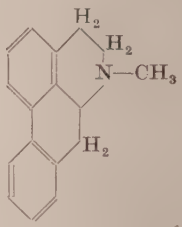
Kodein



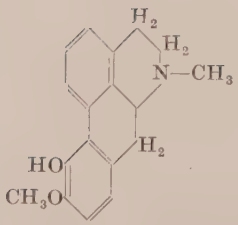
Thebain



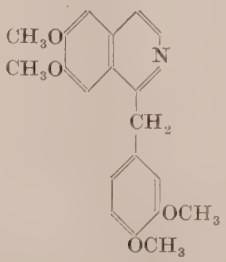
Apomorphin



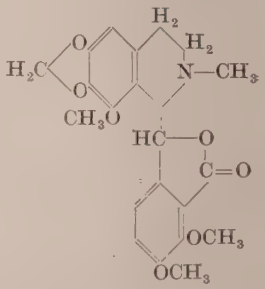
Aporphin



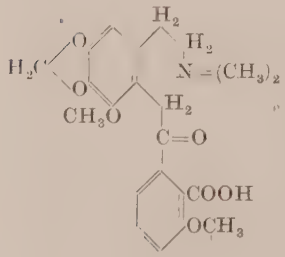
Morphothebain



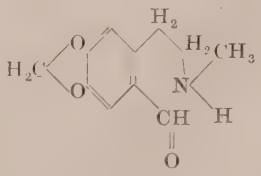
Papaverin



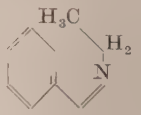
Narcotin



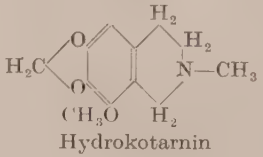
Narcein



Kotarnin



Benzal-
äthylamin



Hydrokotarnin

5. Laudanin, 6. Laudanosin, 7. Kryptopin, 8. Protopin, 9. Gnoskopin usw.

Hinsichtlich der Zusammensetzung und des Aufbaues des Moleküls sind Kodein und Thebain unmittelbar mit dem Morphin verwandt. Die Extinktionskurven der Morphingruppe zeigen ausgeprägte Abweichungen von denen der anderen Opiumalkaloide; diese Tatsache bietet daher eine gute Möglichkeit zu deren richtigem Nachweis. Die einzelnen Alkaloide dieser Gruppe haben jedoch gleiche Extinktionskurven; infolgedessen sind sie auf diese Weise voneinander nicht zu trennen. Selbst das das Molekülskelett bildende Phenanthren hat eine ganz besondere, aus feinen Banden bestehende Extinktionskurve, was dadurch zu erklären ist, daß die Grundschwingungen des Chromophors, d. h. die Elektronenübergänge des Phenanthrens mangels irgendwelcher Substituenten ungestört vor sich gehen können. Da das Phenanthren in dem Morphin substituiert und mehrfach hydriert ist, verschwinden die Grundschwingungen und damit gewisse Banden, die restlichen überdecken sich.

Die Glieder der Apomorphingruppe sind aus den entsprechenden Substanzen der Morphingruppe unter der Wirkung verschiedener chemischer Reagenzien herzustellen, sie sind also keine Naturstoffe. Diese Alkaloide lassen sich auf Grund ihrer Lichtabsorption im Vergleich mit anderen Alkaloidtypen gut erkennen. Die Glieder der Gruppe können jedoch nur nach der mäßig charakteristischen, ziemlich verwischten Bande um 310 mμ unterschieden werden. Übrigens kennzeichnet eben diese Bande die Strukturumwandlung des Morphins in Apomorphin.

Außerordentlich charakteristisch ist die Extinktionskurve des auf dem Benzyl-isochinolin-Skelett aufgebauten Papaverins. Die Kurve unterscheidet sich auffallend von der Extinktionskurve der an seinem Aufbau teilnehmenden Ringsysteme, des Veratrols und des 1-3-Dimethyl-6-7-dimethoxy-isochinolins. Diese Extinktionskurve des Papaverins charakterisiert jede dem Papaverin ähnlich aufgebaute synthetische und natürliche Verbindung.

Bedeutsam ist der Unterschied der Extinktionskurven auch bei den übrigen Gliedern dieser Gruppe. Narcotin und Narcein sind ohne weiteres zu unterscheiden. In der Absorptionskurve des letzteren befindet sich eine verwischte Bande von niedriger Extinktion um 350 mμ, die auf eine wichtige strukturelle Tatsache, nämlich auf die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke Licht wirft[1]). Die Identität der Absorptionskurve des Hydrastins mit den letztgenannten Kurven weist auf die Ähnlichkeit ihrer Strukturen hin und bietet die Möglichkeit zur Bestimmung des Hydrastins in der gleichen Weise.

[1]) P. Csokán und K. Laki, Ztschrft. f. physikal. Chem. A **190**, 278 (1942); eine weitere Arbeit des Autors befindet sich bei der gleichen Zeitschrift im Druck.

Kotarnin und Hydrokotarnin sind auf Grund ihrer Extinktionskurven vollkommen sicher zu identifizieren. Die Extinktionskurven dieser beiden Alkaloide weichen auch von denen der ähnlich aufgebauten Verbindungen stark ab (z. B. Benzaläthylamin).

Nach den erörterten Untersuchungen kann also folgendes sichergestellt werden: Die Unterschiede der Extinktionskurven der einzelnen Alkaloidtypen sind charakteristisch; infolgedessen ist die Lichtabsorption zur qualitativen Identifizierung eines gegebenen Opiumalkaloids von unbekanntem Typ gut brauchbar. Innerhalb gewisser Gruppen gelingt aber der qualitative Nachweis durch Lichtabsorptionsmessung nicht in jedem Falle tadellos[1]).

Zur Erleichterung der Identifizierung eines unbekannten Opiumalkaloids mit Hilfe der Extinktionsmessung wurden die Bandenmaxima in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Substanz	Abb.	Kurve	Bandenmaxima $\log\varepsilon$ — $\lambda\,m\mu$	$\log\varepsilon$ — $\lambda\,m\mu$	$\log\varepsilon$ — $\lambda\,m\mu$
Phenanthren	39	3	zahlreiche, scharfe Banden		
Morphin . HCl + H_2O	39, 40	1	—	3,08—282	3,49—242
Morphin . HCl + C_2H_5OH	39	2	—	3,11—287	3,50—242
Kodein . HCl	40	2	—	3,08—282	3,49—242
Thebain . HCl	40	3	—	3,24—283	3,68—230
Apomorphin . HCl	41	1	2,83—310	3,48—275	3,26—236
Aporphin . HCl	41	2	—	3,42—264	3,33—224
Morphothebain . HCl	41	3	2,30—295	3,47—263	3,47—218
Papaverin . HCl	42	1	3,79—311	3,80—280	3,24—247
Papaverin . HCl (Steiner)	42	3	3,82—305	3,82—284	4,76—238
Veratrol	42, 44	4, 6	—	3,35—275	3,86—226
Papaverin . HCl (synth.)	42	2	3,86—332	3,94—284	4,76—234
1-3-Dimethyl-6-7-dimethoxy-isochinolin-Papaverin (berechn.)	39, 42, 44	4, 5, 1	3,43—325	3,50—274	4,54—237
	42	6	3,43—325	3,76—272	4,58—234
Narcotin . HCl + H_2O	43	1	—	3,46—310	3,21—280
Narcotin . HCl + C_2H_5OH	43	2	—	3,61—299	3,40—280
Hydrastin . HCl	43	3	—	3,62—290	3,46—278
Narcein . HCl	43	4	2,07—375	3,75—285	3,73—231
Kotarnin . HCl	44	4	3,96—333	3,93—252	3,96—212
Hydrokotarnin . HCl	44	2	—	3,14—286	4,10—215
Benzal-äthylamin	44	3	—	3,30—279	4,21—246

(Das Lösungsmittel war — wo nichts anders erwähnt ist — stets destilliertes Wasser.)

[1]) P. Csokán, Magyar. Chem. Folyóirat **47**, 7 (1941); Österr. Chem. Ztg. (im Druck).

Da weder die Farbreaktionen noch die Lichtabsorptionsmessungen der Opiumalkaloide allein eine einwandfreie Möglichkeit für einen eindeutigen qualitativen Nachweis geben, beruht vielleicht die richtige Lösung dieses Problems auf der Kombination beider Methoden, d. h. durch die Extinktionsmessung der mit bestimmten Reagenzien gefärbten Alkaloide. Der Bericht über die in dieser Richtung durchgeführten Versuche folgt demnächst.

Wien, Juni 1942. Collegium Hungaricum.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Edith Nadler.

Organische Säuren. V. Evrard[1]) gibt ein neues, sehr einfaches Mittel an, um Weinsäure und Citronensäure zu unterscheiden. Da die Dichte der offizinellen Citronensäure ($C_6H_8O_7 \cdot 1\ H_2O$) D = 1.542, die der Weinsäure ($C_4H_6O_6$) D = 1.760 ist, schwimmen Citronensäurekrystalle in Tetrachlorkohlenstoff, D = 1.594, oben, während die Weinsäurekrystalle untersinken.

R. De Giacomi[2]) beschreibt die Bestimmung von Citronensäure, Weinsäure und Weinstein in Gegenwart von Zucker, da die Bestimmung der Weinsäure in Limonadenpulvern mittels des Resorcin-Schwefelsäure-Testes nicht möglich ist. Die beschriebene Methode benutzt die Löslichkeit der Citronensäure und der Weinsäure in Äther.

Die Bestimmung dieser beiden Säuren wird folgendermaßen durchgeführt: 5 *g* Probe werden in einem Proberöhrchen mit Äther geschüttelt, der mit Methylalkohol versetzt ist; darauf wird filtriert und der Äther verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 1 *ccm* Wasser auf und untersucht 2—3 Tropfen der Lösung mittels des Resorcin-Schwefelsäure-Testes. Der andere Teil der wäßrigen Lösung wird mit wenig Wasser in ein Kochröhrchen gespült und mit Quecksilber(II)-sulfat und Kaliumpermanganat auf Citronensäure geprüft.

Ist die Probe auf Weinsäure schwach positiv oder negativ, so schüttelt man dieselbe Probe mit 10 *ccm* angesäuertem Äther (1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf 20 *ccm* Äther) und verfährt wie früher; in Gegenwart von Weinstein erhält man eine deutlich positive Reaktion; eine etwa auftretende schwache Rosafärbung stammt von der Einwirkung der Säure auf den vorhandenen Zucker.

G. A. Korshenowski und J. N. Rekeda[3]) teilen ein alkalimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Citronensäure-

---

[1]) Journ. Pharm. Belg. **19**, 719 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 134 (1938). — [2]) Analyst **62**, 731 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 768 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2405 (1937).

gehaltes als Pentabromaceton mit. Der Niederschlag von Pentabromaceton, der rein weiß sein muß oder nur sehr schwach gefärbt sein darf, wird auf ein Filter filtriert und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Nun bringt man den Niederschlag samt Filter in einen Erlenmeyerkolben (ungefähr 150 *ccm* Inhalt), übergießt mit 20 *ccm* Alkohol, löst darin und versetzt mit 50 *ccm* 0,1 n-Natronlauge oder ebenso starker Kalilauge. Der mit einem Uhrglas bedeckte Kolben wird auf dem 85—90° heißen Wasserbad 30 Min. unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen; nach dem Abkühlen titriert man mit 0,1 n-Säure gegen Methylrot bis zur deutlichen Rotfärbung zurück.

B. O. Ljubin und N. D. Buchmann[1]) haben die quantitative Bestimmung von Citronen- und Milchsäure nach der Methode von P. A. Kometiani[2]) für Citronensäure folgendermaßen abgeändert. Man bromiert bei 0° statt bei 40°, reduziert 20 Min. statt 5 Min. lang und erhöht die Konzentration der Natriumjodidlösung auf das Vierfache. Bei kleinen Einwagen empfehlen die Autoren, besonders auf die Löslichkeit des Pentabromacetons zu achten. Für die Bestimmung der Milchsäure wurde das Verfahren von H. Hirsch-Kauffmann[3]) angewendet, wobei die schon in Spuren störende Citronensäure durch Zusatz von Kupfersulfat- oder Calciumhydroxydlösung entfernt wird; dabei werden Kohlenhydrate, die ebenfalls stören, mitgefällt.

W. D. Ugrjumov[4]) hat sich bei der Bestimmung der Schwefel- und Essigsäure bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit auf die Erscheinung gestützt, daß durch Zusatz von Alkohol zur wäßrigen Lösung der beiden Säuren die Dissoziation der Essigsäure vollständig zurückgedrängt werden kann. Er arbeitet nun wie folgt:

5 *g* des Rückstandes (aus der Herstellung von Essigsäure aus Holzmehl im Linde-Apparat) laugt man mit 100 *ccm* Wasser mehrmals aus, füllt im Meßkolben auf 250 *ccm* auf und titriert in einem aliquoten Teil die gesamte Säure gegen Phenolphthalein; zu der anderen Probe (25 *ccm*) gibt man 10 *ccm* Alkohol zu und titriert mit Methylorange als Indikator bis zur Gelbfärbung. Aus der Differenz der Titrationswerte errechnet sich der Gehalt an Essigsäure.

Eine Beschreibung der Mikrobestimmung der Essigsäure bringt I. M. Korenman[5]); sie lautet folgendermaßen:

5 *ccm* Lösung werden mit 1 Tropfen 0,1%iger Phenolrotlösung in 20%igem neutralen Alkohol in einem Porzellanschälchen auf siedendem Wasserbad erwärmt und mit 0,01—0,04 n-Natronlauge bis zum Umschlag von Gelb nach Rosa titriert. Hierauf versetzt man weitere 5 *ccm* der Lösung mit 90% der Gesamtmenge an Lauge und 1 Tropfen Indikator und titriert in der Wärme zu Ende. Man muß die vom Indikator verbrauchte Menge Natronlauge in der gleichen Menge Wasser wie bei der Haupttitration an 1 Tropfen Indikator feststellen. Auf diese Weise lassen sich

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **8**, 21 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 482 (1939). — [2]) Diese Ztschrft. **86**, 359 (1931). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 248 (1928). — [4]) Holzchem. Ind. (russ.) **5**, Nr. 9, 20 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1628 (1937). — [5]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 6, 36 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2875 (1937).

hundertstel Milligramme Essigsäure titrieren. Ferner kann man Essigsäure auch nach Pregl titrieren: Man löst die Einwage in neutralem, 50%igem Alkohol und titriert mit 0,01 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein auf Rosa. Nebenbei muß ein Blindversuch laufen. Die Resultate sind bei 0,5—1 *mg* Essigsäure um 0,7—2% zu tief.

N. I. Tarassewitsch und Je. S. Prshewalski[1]) haben zur Frage der Bestimmung des aktiven Anteils von Essigsäureanhydrid Stellung genommen und drei Methoden untereinander verglichen:

1. Die gasometrische Methode von L. Whitford[2]); 2. die Permanganatmethode von Ch. K. Rosenbaum und J. H. Walton[3]); 3. die Schnellmethode von K. Wolgast[4]) [Benzolmethode]. Die gewonnenen Ergebnisse sind folgende: Die 1. Methode ist genau und dauert weniger als 1,5 Stdn. (Zersetzung entwässerter Oxalsäure durch Essigsäureanhydrid); die 2. Methode ist eine Abänderung der gravimetrischen Methode und dauert 30—40 Min.; sie hat eine Genauigkeit von 0,1—0,2%; die 3. Methode benötigt nur 10—15 Min. zur Durchführung, gibt aber um 3—4% höhere Werte als 1. Man könnte daher 3. als Schnellmethode für orientierende Bestimmungen in der Technik, unter Berücksichtigung des Fehlers, einführen, wozu der Verfasser ein von ihm konstruiertes Meßgerät empfiehlt. Außerdem wird noch gezeigt, daß auch die kryoskopische Methode um ungefähr 4% höhere Werte ergibt als die Permanganatmethode. Acetylchlorid als Zusatz in geringer Menge ändert nichts an den Resultaten von 2.

In einer Ausarbeitung der Methoden zur Bestimmung von kleinen Konzentrationen haben Rufina W. Teiss und J. M. Josefinowa-Goldfein[5]) über die colorimetrische Bestimmung von Acetat berichtet. Bei der Einwirkung von Jod auf Lanthanacetat entsteht eine Blaufärbung, deren Intensität nicht proportional mit der Konzentration an Acetat ansteigt, sondern deren Nuance sich gleichzeitig verschiebt. Es wurde ferner noch der Einfluß von Ammoniak und von fremden Neutralsalzen untersucht. Die Reaktion kann zur Bestimmung von Acetat und Essigsäure in wäßrigen Lösungen Verwendung finden, doch muß aus dem oben erwähnten Grund eine Reihe von Standardlösungen verwendet werden. Als Anwendungsgrenzen werden bei Gegenwart fremder Salze zwischen 0,35 *mg* Acetat/1 *ccm* in der Kälte (oder 0,014 *mg/ccm* beim Erwärmen) bis 1,7 *mg/ccm* genannt; durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration kann die obere Grenze auf 2,5 *mg/ccm* hinaufgesetzt werden.

Einige Ergänzungen zum Beitrag zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung gibt L. Kline[6]), die die in seiner früheren Arbeit[7])

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1455 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2043 (1937). [2]) Vgl. diese Ztschrft. **77**, 227 (1929). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **83**, 308 (1931). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **63**, 59 (1923). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 957 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2405 (1937). — [6]) Mikrochemie **23**, 60 (1937). — [7]) Mikrochemie **19**, 187 (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 122 (1938).

angegebenen Versuchsbedingungen genauer festlegen. a) Es wird die Verwendung von Schliffapparaturen nahegelegt. b) Das verwendete Wasserstoffperoxyd soll in folgender Weise gereinigt werden: 7 *g* Natriumperoxyd pro analysi werden in einem Halbliterkolben unter Wasserkühlung und starkem Umschwenken mit 100 *ccm* 2 n-Schwefelsäure versetzt; man erhält so Wasserstoffperoxydlösungen von 2,5—3% Gehalt, die direkt verwendet werden können. c) Es wird empfohlen, Mikrobrenner zu verwenden, so daß das Drahtnetz bei aufgesetztem Kolben nur sehr schwache Rotglut zeigt und das Überdestillieren von Wasserstoffperoxyd vermieden wird. Die Ergebnisse sind bei einem Gehalt zwischen 0,05 und 2,0 *mg* Buttersäure am besten.

E. Stotz[1]) hat eine Mikromethode ausgearbeitet, die unter Benutzung der Arbeitsweise von A. Hahn und W. Haarmann[2]) die Bestimmung von Fumarsäure in Bernsteinsäure enthaltenden Eiweißlösungen gestattet. 2—12 *mg* Fumarsäure können mit einer Genauigkeit von 3—5% in Gegenwart von Eiweiß, Bernsteinsäure und Äpfelsäure bestimmt werden.

Über die Bestimmung von Fumar- und Maleinsäure in Gegenwart von Bernsteinsäure und Phosphatpuffer gibt S. C. Ganguly[3]) genaue Analysenvorschriften. Man setzt aus überschüssiger Bromat-Bromidlösung durch 6 n-Schwefelsäure Brom in Freiheit, fügt nun 0,2 n-QuecksilberI-sulfatlösung und hierauf die Probelösung zu. Nach 30—35 Min. wird 2 n-Natriumchloridlösung und 20%ige Kaliumjodidlösung hinzugegeben und hierauf das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt. (Für einzelne Versuchsdaten wird auf das Original verwiesen.)

Die quantitative Mikroanalyse von Gemischen von Fumar- und Maleinsäure wurde von G. Semerano und I. S. Rao[4]) eingehend bearbeitet. Es zeigte sich, daß genau neutrale oder höchstens ganz schwach alkalische Lösungen, die man zur Messung der Reduktionspotentiale mit dem Polarographen heranzieht, recht gute Resultate geben. (In saurer Lösung sind die Reduktionspotentiale zu ähnlich.) Man erhält so Diagramme, deren „Wellenhöhen" den Konzentrationen der angewendeten Säuren genau proportional sind. Da die Änderung des Reduktionspotentials mit der Konzentration bei der Maleinsäure geringer ist als bei der Fumarsäure, so ist die Bestimmung der Maleinsäure neben Fumarsäure leichter durchführbar als die Bestimmung der Fumarsäure neben Maleinsäure. Man geht so vor, daß man bei der Bestimmung der Maleinsäure neben Fumarsäure mit den Calciumsalzen arbeitet, die man in einer Ammoniumchloridlösung löst; hingegen verwendet man für die Bestimmung der Fumarsäure neben Maleinsäure die Lithiumsalze, die in einer Lithiumchloridlösung gelöst werden. Die Genauigkeit der Bestimmung bei mehr als 1 γ Säuren ist $\pm 1\%$. Bei den

[1]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 471 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1831 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Biol. **87**, 107 (1928); vgl. auch diese Ztschrft. **109**, 320 (1937). — [3]) Journ. Indian Chem. Soc. **15**, 611 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4816 (1939). — [4]) Mikrochemie **23**, 9 (1937).

oben angegebenen Bedingungen ist das Reduktionspotential der Maleinsäure je nach Konzentration — 1,29 bis — 1,26 Volt, das der Fumarsäure — 1,90 bis — 1,84 Volt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung der isomeren 1.5- und 1.6-Naphthalin-disulfonsäuren haben A. P. Terentjew und E. M. Terentjewa[1]) folgende Beobachtungen verwendet:

1.5-Naphthalindisulfonsäure gibt bei der Behandlung mit Brom oder Kaliumbromid-Bromat-Gemisch im Salzsäuremedium eine gelblich-weiße Trübung, die auf Zusatz von Alkohol in Lösung geht; dabei bilden sich Bromnaphthaline und in der Lösung ist Schwefelsäure nachweisbar. Behandelt man 1.6-Naphthalin-disulfonsäure ebenso, so bildet sich kein Niederschlag, jedoch kann man Schwefelsäure in der Lösung nachweisen; es kommt hier anscheinend nur zur Abspaltung der α-Sulfogruppe unter Bildung von Bromsulfonsäure. In dieser Art läßt sich 1,5-Naphthalindisulfonsäure neben 1.6-Naphthalindisulfonsäure in Konzentrationen unter 0,12 *g* je Liter nachweisen; die Reaktion verläuft aber nicht quantitativ.

Ferner scheidet 1,5-Naphthalindisulfonsäure beim Einwirken von Natriumamalgam in wäßriger Lösung schon in der Kälte Naphthalin aus, wogegen das Kaliumsalz der 1,6-Naphthalindisulfonsäure in der Kälte nicht angegriffen wird, sondern erst beim Erwärmen schwacher Naphthalingeruch auftritt. Auch dieses Verhalten konnte zur Unterscheidung der beiden Isomeren Anwendung finden; 1,5-Naphthalindisulfonsäure spaltet bei der Behandlung mit Natriumamalgam beide Sulfogruppen ab, 1,6-Naphthalindisulfonsäure hingegen spaltet nur eine Sulfogruppe ab.

Arbeitsgang mit Brom: Das Kaliumsalz der 1,5-Naphthalindisulfonsäure wird gelöst und mit einer 0,01 n-Lösung von Kaliumbromid und Kaliumbromat versetzt und konz. Salzsäure hinzugefügt; es bildet sich beim Erwärmen eine hellgelbe Trübung, die sich auf Zusatz von Alkohol löst. Empfindlichkeitsgrenze: 0,1 *g* Disulfonsäure im Liter.

Die weitere Bestimmung der Disulfonsäure kann a) gravimetrisch oder b) jodometrisch erfolgen:

a) 25 *ccm* der Lösung von 8 *g* in 1 *l* Wasser werden mit 25 *ccm* n-Sodalösung und gepulvertem 3%igem Natriumamalgam versetzt. Nach 12 Stdn. trennt man vom Quecksilber, behandelt mit 3%igem Wasserstoffperoxyd, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid.

b) Die Abspaltung der Sulfogruppe geht nur bis zum Sulfitstadium, was eben die jodometrische Bestimmung ermöglicht: man gießt die sulfithaltige Lösung in einen Überschuß von 0.05 n-Jodlösung und titriert nach 3—6 Min. mit Thiosulfat zurück; zum quantitativen Verlauf der Reaktion muß man einen größeren Überschuß an Natriumamalgam und eine längere Einwirkungszeit (12—14 Stdn.) vorsehen. Zusätze von Salzen wie Ammoniumchlorid und Kaliumacetat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid setzen die Reaktionsdauer auf 6 Stdn. herab. Man bestimmt 1.6-Naphthalindisulfosäure in derselben Weise, jedoch spaltet diese nur 1 Mol SO_3

[1]) Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. 6, 199 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 1629 (1937).

ab. In diesem Fall arbeitet man so, daß man auf 0,1 *g* des Kaliumdisulfonats 7 *g* 3%iges Natriumamalgam zusetzt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung der α-Naphthalinsulfonsäure in Gegenwart des β-Isomeren wurden von A. P. Terentjew und K. K. Magaram[1]) ähnliche Reaktionen angewendet, wie sie in der vorigen Arbeit beschrieben sind. α-Naphthalinsulfonsäure gibt beim Erhitzen mit Brom in saurer Lösung Trübungen durch Bildung von Bromnaphthalinen, während das β-Isomere keine solchen Trübungen zeigt und auch keine SO_3H-Gruppe abgespalten wird.

Arbeitsgang: Zu 5—10 *ccm* der Lösung des Kaliumsalzes der α-Naphthalinsulfonsäure fügt man 1—3 Tropfen Brom oder das Bromid-Bromatgemisch und dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht auf; die gebildete Trübung hellt sich durch Alkoholzusatz auf. Empfindlichkeitsgrenze: 0,125 *g* je Liter; die Reaktion verläuft quantitativ.

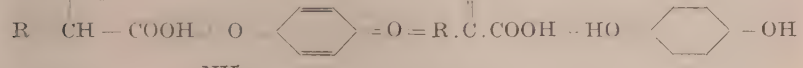
Bei der Bestimmung der α-Naphthalinsulfonsäure mittels Natriumamalgams geht man nach den Angaben der vorigen Arbeit vor: Die Lösung von 0,125 *g* α-naphthalinsulfonsaurem Kalium wird ungefähr 10 Stdn. mit 5 *g* 3%igem Natriumamalgam und 1 *g* Natriumacetat stehen gelassen; nun fügt man 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure hinzu und titriert das überschüssige Jod zurück. Man kann so die α-Naphthalinsulfonsäure neben der β-Naphthalinsulfonsäure bestimmen, da letztere in der Kälte nicht angegriffen wird.

A. I. Neljubina[2]) berichtet über die quantitative Bestimmung geringer Mengen Naphthionsäure mit der Neville-Winterschen Säure. Die diazotierte Naphthionsäure wird mit der Neville-Winterschen Säure gekuppelt und diese Lösung gegen eine schwefelsaure Kaliumdichromatlösung (bestehend aus 80 *g* Kaliumdichromat, die mit 250 *ccm* Schwefelsäure, D 1,84, in Wasser gelöst werden; die Lösung wird auf 1 Liter aufgefüllt) colorimetriert. Die Farbe obiger Vergleichslösung entspricht derjenigen von 0,00079 *g* Naphthionsäure, die in einem Volumen von 100 *ccm* mit Neville-Winterscher Säure gekuppelt wurde.

Durch Versuche, Ascorbinsäure mittels Chinons in Geweben zu bestimmen, wobei durch Chinhydronbildung Dunkelfärbung auftrat, wurden Gertrud Woker und Ilse Antener[3]) angeregt, eingehende Versuche über Chinonreaktionen anzustellen, da sie dachten, die Eiweißkörper des Gewebes für obige Reaktionen verantwortlich machen zu können. Es zeigte sich aber, daß die Farbreaktionen nicht auf bestimmte Gruppen der Eiweißkörper, sondern auf die krystallinischen Verbindungen selbst zurückzuführen sind, von denen jede einen andern Farbton gibt. Neben den so erhaltenen Mischfärbungen treten aber auch noch dunkelbraune bis schwarze Farbtöne auf, die, wie sich zeigen ließ, durch abgespaltenes Ammoniak aus der Wechselwirkung von Aminosäure und Chinon zustande kommen. Versetzt man nämlich eine 0,01 m-Ammoniaklösung (5 *ccm*) mit 5 *ccm* einer 0,01 m-Chinonlösung, so treten sehr bald

[1]) Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **6**, 207 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1630 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1460 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2043 (1937). — [3]) Helv. Chimica Acta **20**, 1260 (1937).

dunkle Färbungen auf; bei zunehmender Verdünnung der Lösungen werden die Färbungen heller, sind aber immer noch deutlich kenntlich (bis zu einem Ammoniakgehalt von 0,000053 *g* je Gläschen). Die Verfasser kommen daher zu dem Schluß, daß bei der Einwirkung von Chinon auf Eiweißkörper neben der Chinhydronbildung sowohl eine Reaktion der Aminosäuren als auch eine Reaktion des freiwerdenden Ammoniaks mit dem Reagens auftritt. Diese Reaktion soll in Analogie der Reaktion von A. Strecker[1]) (Einwirkung von Alloxan auf Aminosäuren) nach W. Traube[2]) folgendermaßen verlaufen:

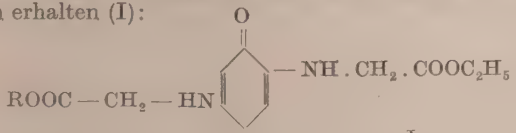


$$R-CH(NH_2)-COOH + O=\langle\rangle=O = R.C(NH).COOH + HO-\langle\rangle-OH$$

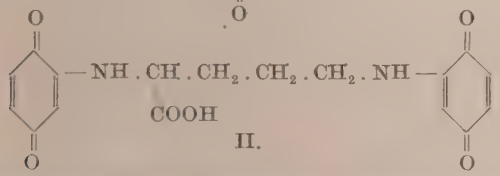
$$R-C(NH)-COOH + H_2O = R.CO.COOH + NH_3$$

$$R.CO.COOH = R.CHO + CO_2.$$

Diese Reaktionen sind aber nicht quantitativ. Emil Fischer[3]) hatte bei der Umsetzung von Glykokoläthylester folgenden Körper neben Hydrochinon erhalten (I):



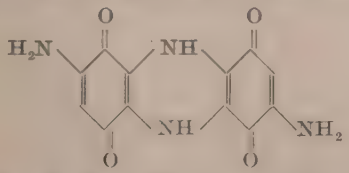
I.



II.

Verbindungen vom Typus I kann man sich neben solchen, bei denen 1 Aminosäure zwischen 2 Chinonmolekeln eingebaut ist (II), bei der untersuchten Reaktion entstanden denken.

Ferner lassen sich bei der Reaktion der Tyrosinase, die zur Melaninbildung führt, und der Einwirkung von Chinon auf Eiweißkörper Parallelen ziehen. In beiden Fällen reagiert schließlich ein chinoider Körper mit freigewordenem Ammoniak unter Bildung von Produkten, deren einfachstem man nachstehende Formel zuschreiben könnte, weiter, wenn eine ent-



[1]) Ann. der Chem. **123**, 363 (1862). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 3145 (1911). — [3]) Emil Fischer und H. Schrader, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 525 (1910).

sprechende Menge an Ammoniak und Chinon vorhanden ist. In welcher Art dabei die Reaktion verläuft, ob Chinon mit dem Ammoniak selbst reagiert oder ob zuerst Chinondiamin gebildet wird, das oxydativ weiterkondensiert, kann nicht entschieden werden. Diese Melaninbildung ist nicht an p-chinoide Substanzen gebunden, sondern tritt auch an o-chinoiden Substanzen auf, wie sich am Beispiel des Dioxyphenylalanins, das unter der Einwirkung der Dopa-oxydase[1]) zum Chinon oxydiert wird, zeigen ließ. Im Anschluß an die Versuche mit Chinon wurden auch Ketokörper, insbesondere das Triketo-hydrindon, Ninhydrin genannt, genauer untersucht. Tatsächlich nimmt mit steigendem Spaltungsgrad des Eiweißes die Blaufärbung mit Ninhydrin stark zu; die Versuche, die die Verfasser unter denselben Bedingungen (Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur) wie mit Chinon ausgeführt haben, zeigen, daß jene Körper am stärksten mit Ninhydrin reagieren, die auch mit Chinon am stärksten reagiert haben, also Histidin, Arginin und Prolin. Mit Ammoniak tritt eine Braunfärbung auf, die mit der Melaninbildung mit Chinonen korrespondiert. Die Originalarbeit gibt nun ein ausführliches Schema über den Verlauf der Reaktion mit Ninhydrin an, aus dem sich entnehmen läßt, daß sich zwischen der Streckerschen Reaktion und der Ninhydrinreaktion weitgehende Analogien aufzeigen lassen.

Im experimentellen Teil der Arbeit werden die Farbtonbestimmungen in Lösungen verschiedener Aminosäuren bei abgestuften Konzentrationen beschrieben. Untersucht wurden: Prolin, Arginin und Histidin in Form der freien Basen, die sämtlich mit steigender Verdünnung schwächere Farbtöne liefern. Ornithin- und Lysin-dihydrochlorid zeigten etwas verschiedenes Verhalten, indem z. B. beim Ornithin bei stärkerer Konzentration eine schwächere Färbung auftrat, was vermutlich auf die Acidität des Hydrochlorids zurückzuführen ist. Glutathion, als Beispiel eines einfachen Polypeptides, zeigt mit abnehmender Konzentration langsames Abklingen der Färbung von Dunkelorange nach Hellgelb.

Die Bestimmung der p-Oxybenzoesäure durch Bromattitration wurde von Ch. Valencien und J. Deshusses[2]) ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß sich aus dem Natriumsalz des Esters der p-Oxybenzoesäure nach Bromzusatz ein unlösliches Substitutionsprodukt bildet. Das überschüssige Brom wird durch Kaliumjodid weggenommen und das in Freiheit gesetzte Jod mittels titrierter Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Das Brom wird durch eine Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung geliefert, der man konz. Salzsäure zusetzt. Man verwendet Büretten, die 20 *ccm* fassen und langhalsige Schlifflaschen, die 300 *ccm* fassen.

Reagenzien: 1. „Bromat"-Lösung, die man durch Lösen von 18,5 *g* Kaliumbromid und 1,4 *g* Kaliumbromat in 500 *ccm* destilliertem Wasser erhält. 2. 0,05 n-Lösung von Natriumthiosulfat. 3. 20%ige Kaliumjodidlösung.

Ausführung der Bestimmung: Nachdem man zuerst die Thiosulfatlösung gegen Brom gestellt hat, ermittelt man das Volumen V der Thio-

[1]) Dopa = Dioxyphenylalanin! — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **30**, 88 (1939).

sulfatlösung, das notwendig ist, um das durch eine bestimmte Menge Bromat in Freiheit gesetzte Jod zu titrieren. Es wird dabei ebenso wie beim Hauptversuch verfahren. Zur Bestimmung eines Esters der p-Oxybenzoesäure wird ein bestimmtes Probevolumen in eine Stöpselflasche gebracht und hierauf je nach Menge der Probelösung 5, 10 oder 15 *ccm* der „Bromat"-Lösung (die einem bestimmten Volumen V Thiosulfatlösung entspricht); dann wird mit destilliertem Wasser auf 25 *ccm* aufgefüllt und Salzsäure hinzugefügt. Nach gutem Schütteln beläßt man bis zur starken Abkühlung im Kühlschrank, fügt nach vorsichtigem Öffnen Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurück. Aus dem zur Titration verbrauchten Volumen V_1 ergibt sich zur Berechnung des Esters folgender Ausdruck:

$$(V—V_1) \cdot Q.$$

Die Untersuchungen ergaben die Bildung eines 3,5-Dibrom-p-oxybenzoesäureesters, wobei für den Methylester der Umrechnungsfaktor Q 0,47567, für den Propylester der Faktor 0,5633 bestimmt wurde. Es zeigt sich, daß die optimale Einwage 4 *mg* ist.

Für die praktische Anwendung der Methode zur Bestimmung der p-Oxybenzoesäure in Konfitüren wurde folgender Arbeitsgang vorgeschlagen:

50 *g* einer Konfitüre werden in einem Erlenmeyerkolben mit 10—15 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Schwefelsäure versetzt[1]) und mehrere Male vorsichtig geschüttelt; von Zeit zu Zeit lüftet man den Stopfen, gießt schließlich in einen Scheidetrichter ab und wiederholt diese Operation fünfmal. Die Abtrennung des p-Oxybenzoesäure-methylesters, der manchmal von Benzoesäure begleitet ist, geschieht durch dreimaliges Ausschütteln mit 15 *ccm* 0,1 n-Lauge, wobei man in der unteren Schicht das Natriumsalz des p-Oxybenzoesäureesters findet. Zu der Laugenlösung fügt man bis zur sauren Reaktion Salzsäure und zieht mit Äther aus, trocknet den Äther mit Natriumsulfat, verdampft und destilliert schließlich. Das Sublimat wird in 0,1 n-Lauge gelöst und ein aliquoter Teil titriert.

Zu seiner Arbeit über Mohlers Prüfung auf Benzoesäure[2]) gibt E. T. Illing[3]) eine neue Arbeitsvorschrift, die das rasche Abblassen der durch m-Diaminobenzoesäure hervorgerufenen Färbung beim Verdünnen verhindert. Die neue Vorschrift lautet:

Man fügt 20 *ccm* konz. Schwefelsäure zu 40 *ccm* Wasser, die 2 *g* Kaliumnitrat enthalten, und fügt unter Kühlung vorsichtig 200 *ccm* Wasser hinzu, die 100 *ccm* Ammoniak (D 0.880) enthalten. Schließlich werden noch 40 *ccm* Wasser, in denen man 0,8 *g* Hydroxylaminchlorid gelöst hat, zu der Lösung gegossen.

Eine genaue Zusammenstellung der Methoden zur Bestimmung der Salicylsäure bringt G. Illari[4]) und gibt dabei selbst einen Beitrag

[1]) Es ist wohl anzunehmen, daß mit Äther ausgeschüttelt wird (E. N.)! — [2]) Analyst **57**, 224 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 57 (1933). — [3]) Analyst **64**, 586 (1939). — [4]) Ann. chim. applicata **28**, 524 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 180 (1939).

zur colorimetrischen Bestimmung der Salicylsäure. Die bisher benutzte colorimetrische Methode verlangt genaue Neutralität der Lösung und eine Konzentration an Salicylsäure, die nicht höher als 10 *mg* je 100 *ccm* ist. Die neue Methode arbeitet in salzsaurer Lösung (p_H-Wert ungefähr 1,6) und erlaubt Konzentrationen bis zu 20 *mg* je 100 *ccm*. Man versetzt 10 *ccm* der Probelösung mit 25 *ccm* einer EisenIII-chloridlösung (0,5%ige Lösung von EisenIII-chlorid in ungefähr 0,01 n-Salzsäure vom p_H-Wert 1,3), verdünnt mit 50 *ccm* Wasser und photometriert mit einem Pulfrich-Stufenphotometer unter Verwendung eines Filters S 57 bei einer Schichtdicke von 5 *mm*. Zur Kompensation verwendet man eine entsprechend verdünnte EisenIII-chloridlösung; als Kontrolle der Methode wird Natriumsalicylatlösung verwendet. (Die Resultate sind befriedigend genau.)

A. Banchetti[1]) bringt eine kritische Besprechung der Arbeitsvorschriften in den verschiedenen Arzneibüchern, die sich mit der Reaktion von Salicylsäure mit EisenIII-Ionen und ihrem Nachweis in Acetylsalicylsäure befassen. Weinsäure und Citronensäure stören hier, so daß man unter Umständen mit Äther oder Petroläther ausziehen muß.

E. Storfer[2]) bespricht in einer Arbeit noch einmal den Phthalsäurenachweis in Lacken und gibt eine Mikroreaktion für den qualitativen Nachweis an:

In einem Aluminiumblock befinden sich zwei Porzellantiegel, von denen einer mit dem Probelack beschickt ist (1—2 Tropfen Lack bzw. einige Milligramm Substanz). Nun gibt man in jeden Tiegel etwas reines Resorcin und wenige Tropfen konz. Schwefelsäure, erhitzt 5 Min. auf höchstens 130° und kühlt hierauf ab. Nun legt man jeden der beiden Tiegel in ein 50 *ccm*-Becherglas in Wasser ein und macht nach dem Lösen des Schmelzkuchens alkalisch. Auftretende gelb-grüne Fluoreszenz zeigt Phthalsäure an, doch kann bei zu langem oder zu hohem Erhitzen auch die Blindprobe positive Phthalsäurereaktion vortäuschen.

Einen Beitrag zum Studium der Jodzahl von Zimtsäurederivaten haben A. Lespagnol und J. Bruneel[3]) gebracht. Sie fanden, daß die Anwendung der Hüblschen Methode zur Jodzahlbestimmung auf Zimtsäure und Zimtsäureester nur einen Bruchteil des theoretisch zu erwartenden Wertes ergibt.

A. G. Kuhlmann[4]) hat eine neue Methode zur Bestimmung flüchtiger Säuren ausgearbeitet. Die zur Wasserdampfdestillation verwendete Apparatur wird derart umgestaltet, daß der Wasserdampf durch eine in den Boden des Destillationskolbens eingebaute Glasfritte in das Destillationsgut eintritt. Die Bestimmungszeit wird so wesentlich verkürzt, da der Wasserdampf in viel innigere Berührung mit dem Destil-

[1]) Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2], **8**, I, 290 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3486 (1937). — [2]) Farben-Ztg. **42**, 483 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108** II, 1461 (1937). — [3]) Journ. Pharm. Chim. [8], **25**, 454 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1054 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1145 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4816 (1939).

lationsgut kommt und das abgeblasene Volumen bedeutend geringer sein kann als bei der früheren Art der Wasserdampfdestillation; auch erhöhen sich bei dieser Art der Destillation die Ausbeuten. Die Methode wurde an Essigsäure, Ameisensäure und Anilin geprüft. Edith Nadler.

Über die Anwendung der Refraktometrie in der organischen Analyse teilt M. M. Ssamygin[1]) mit, daß bei einer bestimmten Körperklasse organischer Verbindungen die Dichte (D) in einer gewissen Beziehung zum Brechungskoeffizienten (n_D^{20}) steht. Der Verfasser hat für eine Reihe von Substanzen (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und organische Säureester, Paraffinkohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate) Kurven konstruiert, die die Beziehungen zwischen D und n darstellen, und es ist nun möglich, an Hand dieser Kurven aus den gemessenen Werten von D und n_D^{20} die Zugehörigkeit einer Verbindung zu einer bestimmten Körperklasse, darüber hinaus aber auch das Molekulargewicht, die Kettenverzweigung und das Vorliegen von o-, m- oder p-Isomerem festzustellen.

Ferner hat M. M. Ssamygin[2]) auch über die Anwendung der Refraktion zur Bestimmung des Molekulargewichtes Untersuchungen angestellt und ist dabei so vorgegangen, daß er für jede Verbindungsklasse eine Kurve konstruierte, bei der die n_D^{20}-Werte auf der Ordinate, die Molekulargewichte auf der Abscisse aufgetragen waren. Aus bekannter Klassenzugehörigkeit und bekanntem Brechungsindex einer Verbindung läßt sich das Molekulargewicht ermitteln. Man erhält eine Reihe paralleler Geraden, für die man Gleichungen aufstellen kann; der Verfasser gibt für Alkohol folgende Gleichung an:

$$M - 3{,}03 \cdot M.R. - 6{,}7 = 0,$$

wobei M das Molekulargewicht und R die spezifische Refraktion ist. Man errechnet aus D und n_D^{20} die spezifische Refraktion, setzt sie nacheinander in alle Gleichungen ein und ermittelt so den wahrscheinlichsten Wert für das Molekulargewicht. Edith Nadler.

Zur mikroskopischen Untersuchung an polymorphen Substanzen bringt E. Lindpaintner[3]) eine II. Mitteilung. Die Erfahrungen bei der Bestimmung des Mikroschmelzpunktes haben gezeigt, daß Polymorphie eine sehr weit verbreitete Erscheinung in der organischen Chemie ist. Der Verfasser hat in seiner I. Mitteilung[4]) darauf hingewiesen, daß die Kenntnis der verschiedenen Modifikationen einer Substanz zur Unterstützung der mikroskopischen Identifizierung sehr bedeutungsvoll sein kann. In der II. Mitteilung betont er die Vorteile der mikroskopischen Arbeitsweise, da man 1. nur geringe Mengen keimfrei herzustellen braucht und 2. bei gekreuzten Nicols arbeiten kann, was noch genauere Beobachtungen ermöglicht. Für die Gewinnung von Mikrosublimaten wird auf die Arbeit von R. Fischer[5]) verwiesen. Die Umwandlung erfolgt im großen und ganzen nach zwei Typen: a) Sie schreitet büschel-

[1]) Journ. Phys. Chem. (russ.) **8**, 839 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1551 (1937). [2]) Journ. Phys. Chem. (russ.) **8**, 845 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1551 (1937). [3]) Mikrochemie **27**, 21 (1939). [4]) L. Kofler und E. Lindpaintner, Mikrochemie **24**, 43 (1938). [5]) Mikrochemie **15**, 247 (1934); vgl. diese Ztschrft. **105**, 293 (1936).

förmig durch die ganze Krystallmasse fort und ergibt dabei meistens kleinkrystallinische Aggregate oder man erhält b) direkt größere einheitliche Krystalle, die in das entsprechende Krystallgitter eingefügt werden. Diese beiden Typen sind aber nicht grundlegend verchieden, da bei ein und derselben Substanz oft der eine oder der andere Typus eingehalten werden kann. Man kann diese Erscheinung selbst herbeiführen, wenn man ein entsprechendes Präparat auf einen Schmelzpunktsapparat bringt, der um 20—100° heißer ist, als die normale Umwandlungstemperatur beträgt. Dennoch tritt aber meistens einer der beiden Umwandlungstypen innerhalb von 5—10° auf; die Angaben über die Metastabilitätsgrenzen sollen daher nur auf jene Temperaturen hinweisen, bei denen eine „erkennbare Umwandlung" zu erwarten ist; sie bezeichnen keine Umwandlungs„punkte", da diese ja nicht bestimmbar sind; bei monotropen Substanzen liegen sie nämlich im Bereich der flüssigen Phase. Es folgen die Versuchsergebnisse einer Reihe von Substanzen:

1. Benzoesäurephenylester. Der Ester tritt in drei Modifikationen auf: I, durch Sublimation bei 60—70° erhalten, schmilzt bei 69°. — II schmilzt bei 56,5°; III bei 51—52°.

2. Benzoyl-l-ecgonin: Bildet in erstarrten Schmelzen und Sublimaten vier Modifikationen, die aber nicht rein dargestellt werden konnten.

3. Chinizarin ist in einer orangefarbenen (I) und in einer dunkelroten Modifikation (II) erhalten worden. Beide Krystallformen erhält man durch Destillation zwischen 105 und 109°, I in rechteckigen oder quadratischen Blättchen oder kurzprismatischen Krystallen, II in spießförmigen oder kurzprismatischen Krystallen. Es wird bei langsamem Abkühlen ab 195° die rote Modifikation (Fp. 201°) erhalten, in kleinen Schmelztropfen durch rasche Unterkühlung die gelbe Form (Fp. 195°); zwischen 176—182° sind beide Modifikationen im gleichen Schmelztropfen beständig.

Oberhalb 182° tritt vollkommene Umwandlung in die rote Form ein, unterhalb 176° Rückwandlung in die orangefarbene.

4. Chrysophansäure kommt in einer bei 195° und einer bei 190° schmelzenden Form vor. Man erhält beide durch Sublimation bei ungefähr 110° in Spießen, Nadeln und Blättchen. Spieße und Nadeln sind instabil. Beim Abkühlen einer Schmelze entstehen stabile neben instabilen Sphärolithen; letztere sind intensiver gefärbt und wandeln sich ab 170° in die stabile Form um.

5. Cumarin krystallisiert in drei Modifikationen. Alle drei Modifikationen sind durch Sublimation erhältlich. Der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation ist 68,5°; diese stabile Modifikation scheint sich aus den beiden instabilen Modifikationen I und III erst zu bilden. Modifikation II, Fp. 64,5°, tritt beim Abkühlen der Schmelze auf und bildet sich meistens aus III.

6. Gallussäure: Die stabile Modifikation schmilzt bei 258—265°; nebenbei gibt es noch eine instabile Modifikation, die bei 225—230° schmilzt.

7. Hydrochinon zeigt die Eigenschaft des Nebeneinanderbestehens der beiden Modifikationen sehr deutlich. Die instabile Form wird im Vakuum bei ungefähr 125° erhalten; die stabile Form bei 155°. Die Umwandlung erfolgt zwischen 140 und 170°, meist durch Berühren; dabei können die stabilen Krystalle die instabilen vollkommen durchwachsen, bevor vollständige Umwandlung eintritt.

8. Morphinhydrochlorid ist deshalb besonders interessant, weil auch Morphin als polymorphe Substanz bekannt ist. Die stabile Modifikation hat einen Schmelzpunkt von 295—300°, die instabile einen solchen von 280 bis 284°.

9. Nipagin bildet nach den neuen Befunden sechs polymorphe Formen. Die stabile Form bildet prismatische, flächenreiche Krystalle, die sehr verschieden von den instabilen Formen sind; sämtliche Formen werden durch Sublimation erhalten.

10. o-Nitro-benzaldehyd, m-Nitro-benzaldehyd, p-Nitro-benzaldehyd. Für alle drei Substanzen wurde Dimorphie festgestellt; die instabilen Formen wurden aus den Schmelzen gewonnen.

11. Phenanthrenchinon gibt bei 125° Sublimate, die aus der stabilen und der instabilen Form gemischt sind. Die stabile Form, Fp. 210 bis 211°, bildet stengelförmige Krystalle, die metastabile Form sechseckige Blättchen, die bei 207°sc hmelzen.

12. Veronal zeigt im ganzen vier verschiedene Modifikationen.

13. m-Xylenol bildet aus der Schmelze die instabile neben der stabilen Modifikation; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist zu groß, als daß man drei Schmelzpunkte der instabilen Form bestimmen könnte. Der Schmelzpunkt der stabilen Form liegt bei 62—63°.

Edith Nadler.

Über die Bestimmung der Konzentration von Lösungen mittels des Systems der zwei Lösungsmittel und Bestimmung der Konzentration von wasserunlöslichen Stoffen hat S. Spiridinowa[1]) gearbeitet. Verwendet man alkoholische oder acetonische Lösungen von Campher, Borneol oder Naphthalin und setzt man zu einer abgemessenen Menge der Probelösung vorsichtig Wasser hinzu, so kann man aus der Menge des zugegebenen Wassers und dem Punkt, bei dem die Trübung beim Wasserzusatz auftritt, auf die Konzentration der vorliegenden Lösung schließen. Die Konzentrationsgrenzen, innerhalb derer die Methode zuverlässige Werte liefert, müssen experimentell bestimmt werden. Edith Nadler.

Über die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffverdünnungsmitteln mit hoher Lösefähigkeit haben E. H. McArdle, J. C. Moore, H. D. Terrell, E. C. Haines und eine Reihe von Mitarbeitern[2]) in einer Gemeinschaftsarbeit berichtet. Die nun ausgearbeitete Methode gibt bei Lösungsmittelgemischen, die praktisch frei von Olefinen sind,

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, 1071 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2405 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 248 (1939).

recht gute Werte für die aromatischen Bestandteile, während Naphthene und Paraffine weniger gut bestimmt werden können. Sie erfordert vor allem die Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die man folgendermaßen durchführt: In einem 125 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben werden 10 *ccm* der Probe mit 20 *ccm* 20—30% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure zuerst 5 Min. unter Eiskühlung bis zur Bildung einer guten Emulsion und hierauf weitere 5 Min. unter Luftkühlung bei aufgesetztem Stopfen kräftig durchgeschüttelt. Man läßt nun 30 Min. absitzen und bestimmt die Refraktion des Raffinats und der ursprünglichen Probe. Für die im Handel befindlichen olefinfreien Verdünnungsmittel (Siedepunkt zwischen 95 und 200°) wird ein Refraktionsindex von durchschnittlich 1,4960 angenommen; mit Rücksicht auf das nun gelöste Schwefeltrioxyd gilt jetzt folgende Gleichung zur Bestimmung der aromatischen Fraktion:

$$1{,}4950 \cdot X + \text{Refraktionsindex des Raffinats} \cdot (1 - X) = \text{Refraktionsindex des Verdünnungsmittels};$$

hierbei bedeutet X die aromatische Fraktion; die Werte für den Gehalt an Naphthenen und Paraffinen aus der nicht-aromatischen Fraktion werden aus Kurven[1]) abgelesen. — Die Genauigkeit der Methode wurde an Mischungen erprobt, die aus reinen Aromaten, Naphthenen und Paraffinen hergestellt waren und die denselben Siedepunkt wie die untersuchten Verdünnungsmittel hatten. Bei diesen Untersuchungen wurden die Werte für die nicht-aromatische Fraktion aus einem Nomogramm entnommen, das sich von dem in der Fußnote angegebenen durch die Einführung des „durchschnittlichen Siedepunktes" gegenüber dem „durchschnittlichen Siedebereich" unterschied, da sich dies als vorteilhafter erwiesen hatte. Die erhaltenen Übereinstimmungen sind gut; besonders gelingt die Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr genau, was deshalb von Bedeutung ist, weil bei den Kohlenwasserstoffverdünnungsmitteln mit hoher Lösefähigkeit die größte Lösefähigkeit durch die vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe erzielt wird, während Naphthene nur halb so gut wie diese, Paraffine nur halb so gut wie die Naphthene lösen. — Die Methode eignet sich in der vorliegenden Form nicht für Naphtha von niedriger Lösefähigkeit und wird für diese Körper erst ausgearbeitet. —

Als zweite Prüfungsmöglichkeit für die Brauchbarkeit der vorliegenden Methode wurden Viscositätsmessungen einer Standard-Nitrocelluloselösung und eines Harzes in dem im Handel befindlichen Verdünnungsmittel und in der synthetischen Mischung durchgeführt. Außerdem werden als Vergleich unter anderem die „Kauri-Butanol-Werte" und die Refraktionsindices herangezogen. Edith Nadler.

[1]) Philadelphia Paint and Varnish Production Club, Proximate Analysis of Hydrocarbon Thinners, Circ. 568, Scientific Section, National Paint, Varnish and Lacquer Association (1938).

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel.

Glas und Keramik. Über die physiko-chemische Bestimmung der Eigenschaften von Tonen berichtet J. D. Sullivan[1]). Die Formbarkeit, Verarbeitbarkeit und andere Eigenschaften von Tonen werden weitgehend durch ihre kolloidale Natur bestimmt. Diese wiederum ist von der Art des Wasserhäutchens abhängig, das die einzelnen Tonteilchen umgibt. Sie sind meistens krystallin und plättchenförmig; ihre Hauptmenge besteht aus wasserhaltigen Aluminiumsilicaten. Daneben kommen auch regelmäßig Quarz, Limonit, Titanverbindungen und Salze der Erdalkalien vor. Die Verhältnisse bei der Wasserbindung und Ionenanlagerung werden von der Vorstellung hergeleitet, daß die kolloidalen Tonteilchen an ihrer Oberfläche basische und saure Atomgruppen enthalten. Der Radius der Wasserstoff- und Alkalimetall-Ionen bestimmt die Gesetzmäßigkeiten des Basenaustausches und die Hydratation und damit die Beweglichkeit des betreffenden Ions. Die „Basenaustauschkapazität" (Milliäquivalente Alkalioxyd je 100 *g* Grundmaterial) kann unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden.

Als Richtwerte gelten folgende Austauschkapazitäten (Milliäquivalente je 100 *g*): Permutite 400—500, Bentonite 100, plastische Tone 10—20, Flint-Tone 10—20, Kaolin 5.

Zur Prüfung der Verformungseigenschaften wurde eine Torsionsmethode entwickelt, bei der an gepreßten Tonstücken, die nach Art von Zerreißstäben gepreßt werden, die Verdrillungswinkel als Funktion des Drehmomentes bis zum Zerdrehpunkt gemessen werden. Mit Hilfe dieses Prüfverfahrens wurden Tone mit bekanntem, auf präparativem Wege vorgenommenem Basenaustausch untersucht. Durch Behandlung mit Salzsäure wurde zunächst ein Wasserstoffton hergestellt und in diesem das Wasserstoff-Ion gegen Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen-Ion in verschiedenen Verhältnissen vertauscht. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluß auf die Verformbarkeit, ohne daß es jedoch möglich ist, aus dem gewonnenen Tabellenmaterial einfache Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Die Anwendung eines Wasserschlämmapparates zwecks Ergänzung der Siebanalyse bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung von Emaillepulver beschreiben L. A. Lange und R. L. Fellows[2]). Der verwendete neue Schlämmapparat besteht aus Messinggefäßen mit verschiedenen Durchmessern, die spiralenförmig untereinander an einem Stativ befestigt sind. Die Durchmesser der einzelnen Gefäße betragen zwischen 4.9 und 35.7 *cm*. Die Trennung der Fraktionen selbst erfolgt nach dem Spülverfahren. Die Ermittlung der Korngrößen wird mit dem Mikroskop vorgenommen. Im Verlauf der Schlämmanalysen

[1]) Angew. Chem. **52**, 557 (1939). - [2]) Journ. Americ. ceram. Soc. **21**, 297 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3443 (1938).

wurde festgestellt, daß kleinere Mühlenchargen ein etwas größeres Mahlgut ergeben als größere Chargen. Der Rückstand auf dem 200-Maschen-Sieb ist in beiden Fällen der gleiche. Weiterhin zeigt es sich, daß eine Veränderung des Wasserzusatzes die Korngrößenverteilung nicht verändert.

Auf der 41. Tagung der Amerikanischen keramischen Gesellschaft in Chikago im April 1939 hat M. B. Vilensky[1]) Vorschläge über die Vereinfachung der Analyse des Glases gemacht. Er bespricht insbesondere den Vorteil der Verwendung von Perchlorsäure an Stelle der üblichen Salzsäure zur Dehydratation der gefällten Kieselsäure. Zur Beschleunigung des Eindampfens wird empfohlen, die Kasserolle durch Strahlung von oben her zu erhitzen. Zu diesem Zweck befestigt man in einigem Abstand von der Kasserolle ein Platinblech und erhitzt dieses von oben her durch einen umgekehrten Mékerbrenner zum Glühen.

An gleicher Stelle befaßt sich A. G. Pincus[2]) mit dem Verhalten des Vanadins in der Glasschmelze, das in vieler Beziehung Ähnlichkeit mit dem des Chroms besitzt. In Gemeinschaft mit A. E. Badger und W. A. Weyl wurde der Wechsel der Oxydationsstufe und des Bindungszustandes des Vanadins in verschiedenen Grundgläsern untersucht. Ähnlich wie das dreiwertige Chrom erteilt das dreiwertige Vanadin dem Glas eine grüne Farbe. Die durch das Vanadin erzielte Absorption im Rot und Ultrarot ist jedoch stärker als beim Chrom. Das fünfwertige Vanadin kann als Pentoxyd oder als Polyvanadat-Ion an der Glasbildung teilnehmen, wobei es infolge seiner Violettabsorption Gelbfärbung bedingt. Das Vanadat-Ion ist farblos und tritt in stark basischen Gläsern auf. Da die Zusammensetzung des Grundglases die komplizierten Gleichgewichte zwischen den einzelnen Oxydationsstufen beeinflußt, hängt die Farbe der Vanadingläser von der Art des Grundglases ab.

Eine Methode zur Bestimmung der Dichte von geschmolzenem Glas wird von A. E. Badger und C. G. Harman[3]) angegeben. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird gewöhnliches Flaschenglas bekannter Zusammensetzung in einem feuerfesten Tiegel bei 1300° geschmolzen und 12 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. In die Oberfläche des Schmelzgutes führt man nun ein Platinröhrchen von 1 *mm* Querschnitt ein und mißt den zur Erzeugung einer Blase an der Capillarenspitze nötigen Druck. Durch tieferes Einführen des Röhrchens in die Schmelze und erneutes Erzeugen einer Blase erhält man eine zweite Ablesung. Aus beiden Ablesungen zusammen mit anderen Daten kann die Dichte des Glases bei 1300° errechnet werden. L. Hänel.

Bleicherden. Über das chemische Verhalten von Bleicherden hat H. Carlsohn[4]) gearbeitet. In Zusammenarbeit mit Gerhard Müller[5]) wurden für künstlich aktivierte sowie für die natürlichen Bleicherden zwei Farbreaktionen entwickelt, nämlich die Sudanrot-Reaktion

[1]) Angew. Chem. **52**, 604 (1939). — [2]) Angew. Chem. **52**, 604 (1939). — [3]) Glass Ind. **19**, 145 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 918 (1938). — [4]) Angew. Chem. **51**, 699 (1938). — [5]) H. Carlsohn und Gerhard Müller, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 858 u. 863 (1938); Angew. Chem. **51**, 466 (1938).

und die Benzanthron-Reaktion. Diese Reaktionen gestatten, saure Tonsubstanzen in einfacher Weise aufzuzeigen. Das chemische Verhalten der Bleicherden, ihr Entfärbungsvermögen und ihre Bleichwirkung können durch natürliche oder durch künstlich durchgeführte Vorbehandlung beeinflußt werden. Die Ursachen dieses eigenartigen und für die Praxis bedeutungsvollen chemischen Verhaltens sollten aufgeklärt und durch Paralleluntersuchungen an natürlichen Bleicherden zu diesen in Beziehung gesetzt werden. Für die Untersuchungen wurden die Tonsubstanzen mit 2 n-Lösungen von Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid sowie 10%igen Lösungen von Sulfosalicylsäure und Kaliumhydrogenphosphat und endlich mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verschiedener Konzentration vorbehandelt. Die Tone wurden mit den Lösungen entweder am Rückflußkühler gekocht oder in einer Schüttelapparatur bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, nach bestimmten Zeiten abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 1 *mm* getrocknet.

Zur Ermittlung der Wasseraufnahme der im Vakuum getrockneten Tonsubstanzen werden etwa 2—5 *g* von diesen in einem Glasbehälter mit den Ausmaßen $40 \times 40 \times 70$ *cm*, in dem ein registrierendes Lambrecht-Hygrometer angebracht ist, bei einer Durchschnittstemperatur von 15—17° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% bewässert. Zur Erreichung der Gewichtskonstanz sind in einigen Fällen 8—10 Tage nötig; meistens wurde die Konstanz in kürzerer Zeit erreicht. Die Ergebnisse zeigen, daß unter den Versuchsbedingungen die drei künstlich aktivierten Bleicherden Tonsil AC, Clarit-Standard und Frankonit KL nahezu die gleiche Wassermenge aufzunehmen vermögen. Von besonderer Bedeutung dürfte sein, daß die drei Bleicherden bei der gleichen Vorbehandlung eine nahezu gleiche Wassermenge aufnehmen. Nach der Art der Vorbehandlung lassen sich drei Gruppen unterscheiden, und zwar:

1. 13—16% Wasseraufnahme bei Vorbehandlung mit Kaliumhydrogenphosphat und ohne Vorbehandlung.

2. 21—23% Wasseraufnahme bei Vorbehandlung mit Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid.

3. 28—30% Wasseraufnahme bei Vorbehandlung mit Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Sulfosalicylsäure und Phosphorsäure.

Auffallend erscheint, daß sich die Zahlen der Wasseraufnahme nahezu wie 2:3:4 verhalten. Es bedarf noch einer weiteren Untersuchung, um festzustellen, ob es sich hierbei um bestimmte Hydratationsstufen handelt.

Im Vergleich zu diesen Werten führt die Bewässerung natürlicher Bleicherden und anderer Tonsubstanzen zu wesentlich niedrigeren Zahlen. Floridin XXF zeigt eine Wasseraufnahme von 9,35%, Carlonit 1,95%, Fullererde 1,82%, Altenburgerton 1,43%, Pfälzerton 2,7 bzw. 2,5%.

Weiterhin wurde eine quantitative Bestimmung der durch entwässerte und bewässerte Tonsubstanzen aufgenommenen Menge von

Sudanrot durchgeführt. Da für derartige Versuche alle Lösungsmittel, die von der Tonsubstanz stark adsorbiert werden, ungeeignet sind, wurde Benzol verwendet, das man vor den Versuchen mit Hilfe entwässerter aktiver Bleicherde von Wasser und denjenigen Substanzen befreite, die für die Adsorptionsuntersuchungen störend sind. Für jeden Versuch wurde in einem Erlenmeyerkolben eine genau gewogene Menge, durchschnittlich etwa 0,5 *g* der Bleicherde, mit etwa 10 *ccm* Benzol überschichtet und aus einer Bürette mit Feinteilung von 10 *ccm* Inhalt unter Schütteln mit einer 0,1%igen Lösung von Sudanrot in Benzol versetzt. Die Aufnahme des Farbstoffes erfolgt unter Bildung einer blauen Adsorptionsverbindung so rasch, daß man bis zum Auftreten einer Rotfärbung des darüberstehenden Benzols „titrieren" kann. Das blaue Adsorbat ist spezifisch leichter als die ursprünglichen Tonteilchen, so daß kleine Partikelchen sich verhältnismäßig schwer absetzen. Auf Grund dieses Verhaltens soll sowohl eine neue Methode zur Trennung der sauren Tonteilchen verschiedener Größe als auch eine Methode zur Abtrennung von sauren Tonsubstanzen von anderen Beimengungen aufgebaut werden.

Die Bestimmungen ergaben bei den im Vakuum entwässerten und bei gewöhnlichem Druck bewässerten Substanzen Farbstoffaufnahmen, die je nach der Vorbehandlung und Art der Bleicherde sehr verschieden sind. Entwässerte Präparate nehmen mehr als zehnmal soviel Farbstoff auf wie die bewässerten. Aktive Bleicherden verlieren durch Vorbehandlung mit Kalium- und Ammoniumchlorid nahezu ganz die Fähigkeit zur Farbstoffaufnahme. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid sowie solche Säuren, die mit Aluminium-Ionen komplexe Ionen bilden, setzen ebenfalls die Aufnahmefähigkeit für die Farbstoffadsorption herab. Weiterhin ergaben die Bestimmungen, daß die Vorbehandlung bei gewöhnlicher Temperatur die Aktivität nicht so weit herabzusetzen vermag wie eine bei 100° vorgenommene. In qualitativ ähnlicher Weise wurde das Verhalten von Benzanthron gegenüber den vorbehandelten Tonsubstanzen festgestellt.

Teilweise entwässerte, künstlich aktivierte Bleicherden, die in das blaue Farbstoffadsorbat übergeführt worden waren, nahmen nach Trocknung über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei erneuter Titration mit Sudanrot weitere Mengen des Farbstoffes auf. Bei analogen Versuchen mit natürlichen Bleicherden und anderen Tonarten zeigt es sich einerseits, daß die Tone vom Kaolintyp die Sudanreaktion nicht geben, und andrerseits, daß man in beliebigen Tonsubstanzen mit Hilfe der Sudanrotreaktion kleine Mengen saurer Tonsubstanzen erfassen kann, was bisher mit anderen Methoden nicht möglich war.

Die Stärke der Aktivierung von Tonsubstanzen durch Säuren hängt von den Arbeitsbedingungen ab, und zwar nimmt die Aktivität um so mehr ab, je höher die Vorbehandlungstemperatur war. Die Sudanrotreaktion läßt sich somit auch bei der Ermittlung der günstigsten Aktivierungsbedingungen von Tonsubstanzen verwenden.

Weiterhin wurden Untersuchungen über die katalytische Wirkung der Tonsubstanzen auf Terpentinöl ausgeführt. Die mit Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid behandelten hochaktiven Bleicherden zeigen

keine katalytische Wirkung. Starke chemische Umsetzungen treten bei den mit Calciumchlorid und Magnesiumchlorid und ferner bei den mit Sulfosalicylsäure und Phosphorsäure behandelten Proben auf.

Die Stabilität der aus Sudanrot und den sauren Tonsubstanzen erhaltenen Adsorptionsverbindungen ist sehr groß; der Farbstoff kann nur durch stärker adsorbierbare Substanzen verdrängt werden. Es bietet sich somit die Möglichkeit, den blauen Farbstoffkomplex für analytische Untersuchungen nutzbar zu machen, und zwar zum Nachweis von Substanzen wie Lösungsmitteln, die auf Grund besonderer Gruppen im Molekül leicht adsorbierbar sind. Es zeigt sich, daß z. B. in Benzol, in dem der blaue Farbstoffkomplex suspendiert ist, durch Zusatz kleinster Mengen von Methanol oder Äthanol eine teilweise Verdrängung des Farbstoffes von der Oberfläche der Tonsubstanz möglich ist. Die Menge des verdrängten Farbstoffes läßt sich quantitativ erfassen, so daß auf diese Weise Bruchteile von Prozenten Methanol oder Äthanol in Kohlenwasserstoffen feststellbar sind. Auch der Feuchtigkeitsgehalt von Gasen kann auf ähnliche Weise ermittelt werden.

Da das Verdrängungsvermögen verschiedener Alkohole dem Farbstoffadsorbat gegenüber verschieden ist, kann man mit Hilfe dieser Reaktion die tieferen Vorgänge bei der Farbstoffaufnahme und damit den inneren Aufbau der Tonsubstanz selbst untersuchen. L. Hänel.

Kunst- und Lackrohstoffe. Die Methoden der Lackuntersuchung betrachtet kritisch J. J. Sleightholme[1]). Wenn Lackprüfungen an verschiedenen Orten mit gleichen Lacken widersprechende Ergebnisse liefern, so ist dies darauf zurückzuführen, daß Kontrollprüfungen auf Säurezahl, Viscosität, Trockenfähigkeit, Filmdicke und Filmhärte sowie Gasfestigkeit und Wasserbeständigkeit, Vergilbung, Blauanlaufen und Trockenzeit häufig unter ungenügender Messung oder ohne Angaben über Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftströmungen, Belichtung und Filmdicke gemacht werden. Die Prüffilme können auf Glas, Weißblech oder Aluminiumfolie erzeugt werden. Zur Ermittlung der Wasserfestigkeit sollen die Lackfilme vor der Untersuchung 3 Tage bei 15—20° getrocknet werden. Zur Bestimmung der Vergilbungsneigung wird vorgeschlagen, den Lack neben einem Vergleichsmuster auf Milchglas aufzutragen und nach teilweiser Abdeckung 8 Stdn. mit der Quarzlampe zu bestrahlen. Zur Prüfung auf Gasfestigkeit ist es zweckmäßig, den zu untersuchenden Lack auf schwarzes Glas aufzutragen, da auf diese Weise gleichzeitig die Prüfung auf Blauanlaufen vorgenommen werden kann. Die Neigung zum Eindicken mit Zinkweiß und ähnlichen Pigmenten prüft man nicht an den pastenförmigen Farben, sondern vorteilhafter an den streichfertigen, verdünnten Farben, da an ihnen das beginnende Eindicken leichter zu erkennen ist.

Über die chemische Analyse der organischen Kunst- und Lackrohstoffe macht G. Bandel[2]) Angaben. Die chemische Analyse

[1]) Oil Colour Trades Journ. **95**, 1284 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 240 (1939). — [2]) Angew. Chem. **51**, 570 (1938).

der organischen Kunst- und Lackrohstoffe ist bisher noch nicht in demselben Maß ausgebaut wie die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften hinsichtlich ihres mechanischen, optischen und elektrischen Verhaltens. Mit zunehmender Bedeutung dieses Gebietes, nicht nur für den Synthetiker, sondern auf fast allen Gebieten des täglichen Lebens und auch für patentrechtliche und zollamtliche Fragen, wächst das Bedürfnis nach zuverlässigen chemischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden. Während bei den Polymerisationsprodukten die Dinge noch verhältnismäßig einfach liegen, steigern sich die Schwierigkeiten bei den Mischpolymerisaten, wo Moleküle verschiedener Art aneinandergekettet sind. Die Zusammensetzung kann dann manchmal durch Bestimmung der verschiedenen reaktionsfähigen Gruppen ermittelt werden. Mitunter ist der Vorgang der Polymerisation umkehrbar. Wenn auch die Depolymerisation in der Hitze infolge auftretender Nebenreaktionen meist keine quantitativen Bestimmungen zuläßt, so ermöglicht der Zerfall doch meistens eine Identifizierung der Elementarbausteine. Noch schwieriger ist die Aufklärung des Aufbaues und der Zusammensetzung von Kondensationsprodukten, die aus den Ausgangsstoffen unter Austritt von Wasser entstehen, da ihre chemische Zusammensetzung nicht mehr derjenigen der Ausgangsstoffe entspricht und sie durch Wärme nicht mehr spaltbar sind. Auch chemische Eingriffe führen nur in seltenen Fällen, wie z. B. bei den Dicarbonsäureestern mehrwertiger Alkohole, zum Ziel.

Schon die zu jeder chemischen Untersuchung erforderliche Auflösung bereitet bei den Kunst- und Lackrohstoffen, da man meistens nur kolloidale und viscose Lösungen erhält, erhebliche Schwierigkeiten. Erschwert wird die Untersuchung noch dadurch, daß meistens Mischungen von Kunst- und Lackrohstoffen mit Lösungsmitteln, Weichmachern und Füllstoffen vorliegen. Es wurde deshalb ein systematischer Analysengang zur Untersuchung von Kunst- bzw. Lackrohstoffen auf ihre chemische Zusammensetzung entwickelt, der mit einfachen Mitteln durchzuführen ist.

Aufschlußreich sind auch auf diesem Gebiet die Vorprüfungen. Bei der äußeren Beschaffenheit werden die Farbe, die Durchsichtigkeit und der plastische Zustand beurteilt. Bei der Beobachtung des Verhaltens der Kunst- und Lackrohstoffe im ultravioletten Licht ist das Vorhandensein von Weichmachern und Lösungsmitteln zu berücksichtigen; sie können die wertvollen Aufschlüsse, die diese Nachweismethode gibt stark beeinflussen. Die Fluorescenzfarben im filtrierten ultravioletten Licht sind folgende:

1. Naturharze und deren Ester: Kolophonium und Kolophoniumglycerinester — lebhaft hellviolettblau; beim Phenolaldehydester ist die gleiche Farbe noch leuchtender; K. M.-Harz (Kolophonium-Maleinsäure-Glycerinester) — graublau.

2. Umwandlungsprodukte anderer Naturstoffe: Hydrocellulose — farblos; Alkylcellulose — sehr schwach bläulich; Nitrocellulose — gelbbraun; Chlorkautschuk — sehr schwach hellblau.

3. Kondensationskunstharze: Phenol-Formaldehyd-Harze (Novolak, Resol, Resit) — intensiv bläulichviolett (ähnlich wie Kolophonium, je-

doch stärker als dieses); Cyclohexanonharz — schwach grüngelb; Harnstoff-Formaldehydharz (Pollopas) — bläulichweiß.

4. Polymerisationsprodukte: Cumaronharz — intensiv dunkelviolett (in der Durchsicht hellbraun); Polyvinylacetat (Mowilith) — hell leuchtend weißblau; Polyvinylchlorid — mattes Blaugrün; Polystyrol — starkes Blauviolett (schwächer als Mowilith); Polyvinylmethyläther — schwach gelb; Polyacrylsäure — intensiv blau mit rosa; Polyacrylsäurenitril — intensiv hellgelb; Polyacrylsäuremethylester — stumpf weißblau; Polybutadien (Buna) — stark violett; Polyvinylalkohol — weiß.

Die trockene Destillation als Vorprobe wird im Reagensglas oder unter Stickstoffatmosphäre in einem Fraktionierkolben ausgeführt. Flüchtige Monomere, die leicht zu identifizieren sind, werden aus folgenden Polymeren gewonnen: Polystyrol, Polyacrylsäureestern, Polymethacrylsäureestern und Oppanolen. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und Proteinoplaste zersetzen sich unter Bildung alkalisch reagierender Schwaden und unter Entwicklung des charakteristischen Geruches nach verbranntem Horn. Sauer reagierende Zersetzungsschwaden liefern Polyvinylester und Cellulose. Mineralsaure Zersetzungsgase werden erhalten bei: Nitrocellulose (Verpuffung), Chlorkautschuk (Salzsäureabspaltung) und Polyvinylchlorid (Salzsäureabspaltung). Phthalsäureester geben ein gut krystallisierendes Sublimat, Alkylpolysulfide entwickeln Schwefelwasserstoff.

Der Nachweis der chakterisierenden Elemente Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Chlor wird durch Aufschließen mit metallischem Kalium und nachfolgende Reaktion der wäßrigen Lösung der Schmelze mit Nitroprussidnatrium, Silbernitrat, Ammoniummolybdat sowie EisenII- und EisenIII-chlorid ausgeführt. Zur Feststellung der Verseifungszahl wird das Harz mit alkoholischer n-Kalilauge oder, zur Erhöhung des Siedepunktes, mit äthylglykolischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht.

Die weitere Einteilung der Kunstharze erfolgt nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und nach der Verseifungszahl.

1. Stoffe ohne Stickstoff, Chlor, Schwefel und Phosphor.

a) Verseifungszahl unter 20.

α) Kohlenwasserstoffe: Kautschuk, Zahlenbuna, Buna S, Oppanol, Polystyrol, Trolitul, Ronilla S, Victron, Polyindenharze. Oppanol kann zu niedrig siedenden stärker ungesättigten Verbindungen depolymerisiert werden. Naturkautschuk und Buna geben schwerlösliche, zur quantitativen Bestimmung geeignete Bromadditionsprodukte. Polystyrol wird bei 310—350° oder im Vakuum bei 290—320° zu Styrol depolymerisiert, das mit Brom gut krystallisierendes Dibromstyrol, F 74° (aus Benzin), gibt; verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Benzoesäure (nach Oxydation zu Salicylsäure Eisenreaktion).

β) Hydroxylverbindungen: Polyvinylalkohol, Polyviol, Bakelite, Cellophan, Transparit, Cuprophan. Polyvinylalkohol ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, gibt in saurer Lösung mit wäßriger Jodlösung Blaufärbung und zeigt in wäßriger Lösung nach Zusatz von wenig Borax Erhöhung der Viscosität. Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit

Phenol, Kresol oder Xylenol kuppeln in einer warmen Lösung von alkoholischer Kalilauge mit diazotiertem 4-Nitranilin oder 2-Nitro-4-chloranilin unter Bildung eines roten Farbstoffes. Phenol- und Kresol-Kondensationsprodukte unterscheiden sich beim oxydativen Abbau mit Chromschwefelsäure. Die ersteren geben Kohlensäure und Wasser, die letzteren Essigsäure. Cellulose wird identifiziert durch ihre Löslichkeit in Kupferoxydammoniak, Blauschwarzfärbung mit Kaliumjodid und Reduktion von Fehlingscher Lösung.

γ) *Äther:* Celluloseäther, Tylose, Colloresin, Glutolin, Benzylcellulose, Polyvinyläther, Lutonal, Plastomoll, Cumaronharze. Methylcellulose ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich; aufschlußreich ist die Methylgehaltsbestimmung nach Zeisel und die Kohlenhydratreaktion mit α-Naphthol-Schwefelsäure nach Molisch. Äthylcellulose löst sich in organischen Lösungsmitteln und ist in Wasser unlöslich; die Bestimmung nach Zeisel verläuft quantitativ. In der Benzylcellulose läßt sich der Benzylrest mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure quantitativ als Benzylacetat erfassen. Polyvinyläther geben ähnlich wie Polyvinylacetat mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure blaue bis grüne Farbreaktionen. Cumaronharze depolymerisieren über 300^0 zu monomerem Cumaron, das in ein Dibromid (F. 88—89^0) und ein Pikrat (F. 102—103^0) übergeführt werden kann. Die flüchtigen Produkte der Depolymerisation geben mit dem Reagens nach Storch-Morawski Orangefärbung.

δ) *Polyvinylacetale* sind gegen Lauge beständig und werden beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure in Polyvinylalkohol und Aldehyd gespalten. Beide sind leicht zu identifizieren. Bei Mischacetalen oxydiert man die überdestillierten Aldehyde mit Silberoxyd und trennt die Säuren nach der Verteilungsmethode zwischen Äther und Wasser. Die quantitative Bestimmung der Acetale erfolgt durch jodometrische Titration der abdestillierten Aldehyde oder durch Wägen des aus dem Rückstand isolierten Polyvinylalkohols. Durch Bestimmung der Säure im Destillat wird möglicherweise vorhandener Ester ermittelt. Möglich ist auch die Erfassung der Acetale durch Oximierung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Bestimmung der freien Salzsäure.

b) Verseifungszahl bis 200.

α) *Phenolformaldehyd-Kolophonium-Ester:* Leukopale, Albertol 111 L.

β) *Phenolformaldehyd-Kolophonium-Glycerinester*: Albertole. Die Verseifungszahlen liegen bei 140—160; manchmal ist bis zur Beendigung der Verseifung 24stündiges Erhitzen notwendig. Die Ester geben außer der Kupplungsreaktion auf Phenol und der Harzreaktion nach Storch-Morawski Glycerinreaktion. Die quantitative Ermittlung des Glycerins erfolgt nach R. Willstätter und A. Madinaveitia[1]). Kolophonium-Glycerinester: Harzester. Sie geben negativen Ausfall der Reaktion auf Phenole.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 2827 (1912); vgl. auch diese Ztschrft. **70**, 365 (1927).

c) **Verseifungszahl über 200. Cellulose.**

α) Celluloseacetate: Cellit, Cellon, Trolit. Nach der Verseifung läßt sich qualitativ Essigsäure nachweisen (mit Lanthannitrat, Jod und Ammoniak Blaufärbung). Zur Isolierung von Begleitstoffen kann die Acetylcellulose aus ihren Lösungen mit Benzol gefällt werden. Der Acetylgehalt wird durch den Alkaliverbrauch bei der Verseifung oder durch Titration der abdestillierten Essigsäure nach Verseifung mit Phosphorsäure bestimmt.

β) Polyvinylacetate: Mowilith, Vinnapas, Vinnilith. Sie geben mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure typische Grün- bis Blaugrünfärbung. Die Verseifung verläuft leicht und quantitativ unter Ausscheidung des in Alkohol schwer löslichen Polyvinylalkohols.

γ) Polyacrylsäureester: Acronal, Plexigum, Plextol. Zwischen 280 und 300° tritt Depolymerisation ein unter Bildung der charakteristisch riechenden monomeren Ester. Sowohl diese als auch die Polymerisationsprodukte geben annähernd theoretische Verseifungszahlen und Alkoxylwerte nach Zeisel.

δ) Polymethacrylsäureester: Metacral. Sie geben nur nach der Depolymerisation richtige Verseifungszahlen und Alkoxylwerte. Spezifisch ist die Reduktion von Methacrylsäure zu Isobuttersäure.

ε) Phtalsäureglyceride: Glyptal.

ζ) Phthalsäure-Fettsäure-Glyceride: Alkydal. Nach der Verseifung wird die Fettsäure mit Benzol extrahiert und durch ihre Kennzahlen identifiziert. Die Phthalsäure wird aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausgezogen. Die Bestimmung des Glycerins erfolgt nach Willstätter-Madinaveitia.

k) Kolophonium-Maleinsäure-Glycerinester: K.-M.-Harz. Diese Ester geben schwache Reaktion nach Storch-Morawski.

2. Stickstoffhaltige Stoffe (ohne Schwefel, Phosphor und Chlor).

a) Cellulosesalpetersäureester: Nitrocellulose, Celluloid, Zellhorn. Im Verseifungsgemisch wird Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure nachgewiesen. Für die quantitative Bestimmung sind Methoden bekannt[1]).

b) Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte: Plastopal, Pollopas, Resopal, Kaurit. Die Stoffe spalten beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure Formaldehyd ab, der durch fuchsinschweflige Säure oder als Methonverbindung nachgewiesen werden kann. Natronlauge entwickelt in der Hitze Ammoniak und Methylamin. Quantitativ werden diese Aminoplaste durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erfaßt.

c) Polyacrylsäurenitril und Mischpolymerisate: Buna N, Perbunan. Der Anteil an Acrylsäurenitril in Mischpolymerisaten wird durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl festgestellt. Die Poly-

[1]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden V, 8. Aufl., S. 772 (1934).

acrylsäurenitrile werden beim Erhitzen depolymerisiert, wobei geringe Mengen Cyanwasserstoff auftreten.

d) Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte: Cibanit. Sie entwickeln bei der trockenen Destillation nach Anilin riechende Dämpfe und werden beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure teilweise gespalten. Die schwefelsaure Lösung wird diazotiert und gibt beim Kuppeln mit sodaalkalischer R-Salzlösung einen leuchtend roten Farbstoff.

3. Schwefelhaltige Harze (neben Kohlenstoff und Wasserstoff).

a) Alkylpolysulfide: Thiokol. Die Polysulfide sind am Geruch und am Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der trockenen Destillation zu erkennen.

b) Vulkanisate des Kautschuks: Weichgummi, Hartgummi.

4. Stickstoff- und schwefelhaltige Harze.

a) Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Sie geben eine sehr empfindliche und spezifische Reaktion mit Kupfersalzen und KaliumeisenIII-cyanid[1]).

b) Sulfamidharze lassen sich zu den Sulfonsäuren verseifen, die mit den üblichen Methoden nachweisbar sind.

5. Stickstoff, Schwefel und Phosphor enthaltende Harze.

Proteinoplaste: Galalith, Kunsthorn. Diese Harze sind bei der trockenen Destillation an ihrem Geruch zu erkennen. Quantitativ ermittelt man die Proteinoplaste aus der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Zur Unterscheidung von natürlichem Horn dient die Feststellung des Permanganatverbrauches eines Extraktes mit Schwefelsäure; für Galalith ergeben sich wesentlich höhere Werte als für Horn.

6. Kunststoffe, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff Chlor enthalten.

a) Chlorkautschuk: Pergut, Tornesit, Dartex, Tegofan, Protex, Alloprene, Elektrogomme, Irgonit. Chlorkautschukarten sind an dem eigenartig dumpfen Geruch bei der trockenen Destillation zu erkennen, der besonders deutlich wird, wenn man die Zersetzungsgase erst durch Wasser leitet.

b) Polyvinylchlorid und seine Mischpolymerisate: Igelit PCU, Mipolam, Astrolan, Igelit PC, Igelit MP, Vinoflex. Das Chlor dieses Kunststofftypes ist schwerer abspaltbar als beim Chlorkautschuk. Reines Polyvinylchlorid enthält 53—55%, das nachchlorierte Produkt 64—65% und das Mischpolymerisat mit Acrylsäureester 45—46,5% Chlor.

Liegen Gemische von Kunst- und Lackrohstoffen vor, so wird die Untersuchung erschwert, kann aber prinzipiell nach dem gleichen Schema durchgeführt werden. Störend können Weichmacher wirken, sie werden entweder mit Äther bzw. Petroleum extrahiert, oder man fällt aus einer Lösung des Gemisches das Kunstharz mit Petroläther aus, wobei die Weichmacher in Lösung bleiben.

---

[1]) E. Storfer, Mikrochimica Acta **1**, 260 (1937).

Die Bestimmung der Deckfähigkeit nehmen E. W. Mc Mullen, E. J. Ritchie und R. L. Bullard[1]) mittels des Spektrophotometers vor. Zwischen dem Pigment-Bindemittel-Verhältnis und der Filmdicke existiert zur Erlangung maximaler Deckfähigkeit des Pigments ein optimaler Wert. Die optimalen Bedingungen sind wahrscheinlich für jedes Pigment verschieden. Mittels des Spektrophotometers kann man die Reflexionsfähigkeit jedes Pigments bei beliebiger Filmdicke und bei jedem Pigment-Bindemittel-Verhältnis untersuchen. Nitro- und Äthylcellulose als Bindemittel sind für diese Zwecke besser geeignet als Öl oder Öllacke. Die Meßergebnisse können durch Raummodelle dargestellt werden.

L. Hänel.

In einer Übersicht über die Bewertungsmethoden von Gasruß kommt I. Drogin[2]) zu dem Schluß, daß weder die physikalischen noch die chemischen Prüfungen des Rußes restlos befriedigen und daß auch der Laboratoriumstest von Rußmischungen durch eine andere Methode ersetzt werden muß, da die nach den drei Methoden erhaltenen Ergebnisse das Verhalten des Rußes in der Fabrikation keineswegs zuverlässig definieren. Es wird deshalb gefordert, die Laboratoriumsteste empfindlicher zu gestalten und neue verbesserte Testmethoden zu entwickeln, wobei der Flexometer- oder der Aufpralltest sowie die Messung der dielektrischen Eigenschaften von Bedeutung sein können. Weiterhin wird ein genaues Studium der verschiedenen Eigenschaften von Gasruß wie Korngrößenverteilung, Oberflächenaktivität, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und des Netzvermögens erforderlich sein, um festzustellen, warum bezüglich der Verarbeitbarkeit, des Einflusses auf die Vulkanisation, der verstärkenden Wirkung und der Alterungseigenschaften so außerordentlich stark voneinander abweichende Gasruße im Handel sind. L. Hänel.

Photographie. Über die Fehler bei der Messung photographischer Schwärzungen mit dem Polarisationsdensitometer nach F. F. Martens haben G. S. Baranow und K. W. Tschibissow[3]) gearbeitet. Sie besprechen ausführlich die physikalischen Grundlagen der optischen Meßmethoden photographischer Schwärzungen und bauen die Methode von G. A. Boutry[4]) zur Messung der diffusen und effektiv-optischen Dicke nach erneuter Definition dieser Begriffe weiter aus. Zur Schwärzungsmessung wird der Polarisationsapparat benutzt und eine Grundformel zur Bestimmung der optischen Dichte angegeben. Die dem Densographen anhaftenden Fehlerquellen werden mitgeteilt und Maßnahmen zu ihrer Beseitigung beschrieben. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von K. Schaum und W. Stoeß[5]) werden die aus den Eigenschaften des Auges und der Genauigkeit des Analysators stammenden Fehlerquellen besprochen. L. Hänel.

---

[1]) Off. Digest. Federat. Paint. Varnish. Product. Clubs 1939, S. 272; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2717 (1939). [2]) India Rubber Wld. **99**, Nr. 1, 31 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2314 (1939). — [3]) Kino-photochem. Ind. (russ.) **4**, Nr. 12, 38 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 782 (1939). — [4]) Congr. int. Photogr. sci. appl. **9**, 484 (1936). — [5]) Ztschrft. wiss. Photogr. **23**, 52 (1925).

Edelsteine. Einige Fortschritte in den optischen Methoden zur Untersuchung von Edelsteinen mit besonderer Berücksichtigung des ultravioletten Lichtes beschreibt J. Grant[1]). Es werden neuere Ultraviolettlampen, das Fluorescenzmikroskop und die Verwendung von Herapathit im Polarisationsmikroskop besprochen. Die Methoden eignen sich zur Unterscheidung echter und synthetischer Steine[2]).

L. Hänel.

Meßtechnik. In seiner Arbeit über physikalische Meßverfahren in chemischen Betrieben gibt P. Gmelin[3]) unter Zuhilfenahme von schematischen Tafeln einen Überblick über die Entwicklung und Ausbreitung der physikalischen Meßverfahren in der chemischen Industrie. Die fortlaufend arbeitenden chemischen Prozesse bedürfen schon bei der Ausarbeitung im Laboratorium und Technikum, dann bei Großversuchen, bei der Inbetriebnahme und schließlich bei laufender Produktion dringend der physikalischen Meß- und Kontrollverfahren.

Gegenstände der Messung sind neben den Zustandsgrößen wie z. B. Druck, Temperatur und Dichte auch die Stoffeigenschaften (physikalische Konstanten), die Stoff-, Energie- und Wärmemengen und schließlich die selbsttätige Aufzeichnung der Zusammensetzung von Stoffgemischen, die als objektiver Ersatz für die chemischen Analysen neben den Mengenmessungen die größte Bedeutung erlangt hat.

Für die Gasanalyse hat die selbsttätige Messung der Wärmeleitfähigkeit große Bedeutung erlangt[4]), obwohl die Nichtgültigkeit der Mischungsregel und die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten bei bestimmten Gasen für die technische Anwendung besondere Schaltungsmaßnahmen erfordert. Das Meßprinzip ist folgendes: Das Analysengemisch läßt man langsam durch die zylindrische Bohrung eines Metallklotzes strömen, in dem ein elektrisch schwach erhitzter Platindraht axial ausgespannt ist. Die Temperatur und damit der Widerstand des Drahtes wird sich um so höher einstellen, je geringer die Wärmeleitfähigkeit des ihn umspülenden Gemisches ist. Um von Schwankungen der Raumtemperatur unabhängig zu sein, baut man in die Widerstandsmeßbrücke dieselbe Anordnung nochmals ein, wobei der Draht von Luft oder für besondere Fälle von einem dem Analysengas ähnlichen Vergleichsgas umgeben ist. Zur Erzielung doppelter Empfindlichkeit werden die zwei Meßkammern paarweise in gegenüberliegende Brückenzweige gelegt.

Zur Erzielung objektiver Ergebnisse der Remissions- und Extinktionskurven auf halbautomatischem Weg dient der Spektrodensograph nach E. Goldberg[5]) oder vollautomatisch der „Recording Color Analyzer" von A. C. Hardy[6]) der mittels eines lichtelektrisch gesteuerten Flimmerapparates mit teilweise spiegelndem Sektor selbst-

[1]) Goldsmiths Journ. Gemmologist **38**, 435 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1818 (1938). — [2]) Vgl. auch diese Ztschrft. **120**, 378 (1940). — [3]) Chem. Fabrik **11**, 1 (1938). — [4]) H. Grüß, Chem.-Ing. **11**, 4, 45 (1933). — [5]) Melliand Textilber. **8**, Nr. 5 (1927). (Hersteller Zeiss-Ikon A. G., Dresden.) — [6]) Journ. opt. Soc. America **18**, 96 (1929). Hersteller General Electric Co.

tätig aufzeichnet. Statt spektraler Zerlegung werden auch Filter zur Aufnahme der Remissions- oder Absorptionskurven verwendet. Die Absorptionsverfahren ohne spektrale Zerlegung haben sich bewährt für Analysen von gefärbten oder getrübten Flüssigkeiten, Betriebslösungen, Roh- und Reinwasser für Kesselanlagen und von Betriebsgasgemischen. Nach spektraler Zerlegung ermöglichen Bolometer oder Alkaliphotozellen mit verstärkten Strömen[1]) in verschiedenen Spektralbereichen praktische Anwendungen auf Gasanalysen. Die Reflexions- oder Glanzmessung wird neuerdings mittels Sperrschichtphotozellen, meist in Differenzschaltung, ausgeführt, z. B. zur Prüfung der Wirkung von Waschmitteln.

Auch in die quantitative Emissionsspektralanalyse vom Ultraviolett bis etwa 12 μ hat die Anzeige mittels Wechselstrahlungsempfängern als Schnellmethode Eingang gefunden, die im Ultrarot in vielen Fällen der Aufnahme und Auswertung des Raman-Effektes vorzuziehen sein wird.

Die fortlaufende Messung von Kohlendioxydspuren in Gasgemischen erfolgt mittels Durchleitens durch gesättigte Bariumcarbonatlösung nach K. Gordon und J. F. Lehmann[2]), weil sich dabei ein Gleichgewicht zwischen dem Bicarbonat und dem Kohlendioxyd einstellt. Die Kohlendioxydkonzentration ist dann proportional der dritten Potenz der gemessenen Leitfähigkeit bzw. Stromstärke. Durch Vorschalten von erhitztem Jodpentoxyd[3]) ist diese Methode auch zum Spurennachweis von Kohlendioxyd technisch brauchbar geworden.

Die Messung der Wärmetönung, die z. B. nutzbar gemacht werden kann zum Nachweis von Sauerstoff oder Luft in Wasserstoffgemischen oder von brennbaren organischen Dämpfen wie Benzin in Fabrikationsräumen und von giftigen Gasen oder Dämpfen in Fabrik- und Lagerräumen, erfolgt in Meßkammern, von welchen drei Ausführungen bekannt sind. P. Gmelin und Seiferheld erhitzen die Meßkammer auf mehrere 100°. Die Reaktion findet möglichst nahe über der einen Lötstelle eines Thermoelements an einer dünnen katalytischen Schicht statt. Registriert wird die dabei entstehende Thermokraft. Die amerikanische Ausführung der Meßkammer enthält 48 Thermoelemente in dem über den ganzen Querschnitt verteilten Hopkalitkatalysator von 100°. In der dritten Ausführung ohne äußere Heizung wird ein gleichzeitig als Widerstandsthermometer wirksamer drahtförmiger Katalysator elektrisch geheizt und sein Widerstand in Brückenschaltung gegen einen gleichen von einem Vergleichsgas umspülten Draht gemessen. L. Hänel.

Über die Grenzflächenprobleme und ihre Bedeutung für die Materialprüfung berichtet E. Kindscher[4]). Setzt man organischen Bindemitteln wie z. B. Ölen, Bitumen, Teerprodukten, Kautschuk und ähnlichen Produkten pulverförmige Stoffe als sogenannte Füllstoffe in wachsenden Mengen zu, so verändern sich gewisse technisch wichtige Eigenschaften dieser organischen Stoffe auch dann, wenn chemische Reaktionen zwischen

[1]) E. Lehrer, Ztschrft. f. techn. Physik **18**, 393 (1937). — [2]) Journ. sci. Instruments **5**, 123 (1928). — [3]) O. Pfundt, Chem. Fabrik **6**, 69 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 339 (1934). — [4]) Chem. Ztg. **61**, 963 (1937).

den Bindemitteln und den Füllstoffen nicht auftreten. Insbesondere bedeuten zunehmende Füllstoffmengen eine immer stärker in Erscheinung tretende Änderung des thermischen und mechanisch-technologischen Verhaltens. Dabei kann sowohl eine Schwächung als auch eine Verstärkung der Eigenschaften der organischen Stoffe eintreten, so daß unter Umständen das Gemisch aus Bindemittel-Füllstoff thermisch oder mechanisch-technologisch mehr zu leisten vermag als der füllstoffreie organische Stoff. Die Art der Veränderungen der Eigenschaften ist abhängig von dem Grade der physikalisch-chemischen Verwandtschaft der Mischungsbestandteile. Das Interesse an der Erforschung der Ursachen dieses eigenartigen Verhaltens der Füllstoffe ist ständig im Zunehmen begriffen. Durch Auswertung der bisher vorliegenden Erkenntnisse auf dem Gebiet der Gummi-, Dachpappen- und Vergußmassenindustrie sind wesentliche Fortschritte erzielt worden. Als gesichert kann heute gelten, daß das Auftreten der genannten Erscheinungen nicht in den Eigenschaften der Füllstoffe oder der Bindemittel begründet ist, sondern daß es sich um Auswirkungen von physikalisch-chemischen, mit Energieänderung verbundenen Vorgängen handelt, die sich bei der Vereinigung der Mischungsbestandteile an der Grenzfläche Füllstoff: Bindemittel abspielen. Für das Gebiet der Materialprüfung ergibt sich daraus die Folgerung, daß man nicht mit der Feststellung der Eigenschaften der Einzelbestandteile solcher Mischungen auskommt, sondern daß Verfahren zur Prüfung der Fertiggemische entwickelt und genormt werden müssen, was bisher leider nur in einzelnen Fällen geschehen ist. L. Hänel.

Die Methode zur Bestimmung der Aktivität eines Katalysators, die E. I. Botkowskaja und P. A. Artamonow[1]) ausgearbeitet haben, beruht auf Untersuchungen über den Einfluß des Materials, der Form und des Durchmessers des Reaktionsgefäßes sowie der Katalysatormengen, der Temperatur, der Reaktionsdauer und der Wasserstoffgeschwindigkeit auf die Aktivität von Nickelkatalysatoren bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl. L. Hänel.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert.

Pharmazeutische Präparate. Über eine neue Farbreaktion zur Unterscheidung der Herzglykoside Digitoxin, Strophantin K, Quabain und deutsches Digitalin berichtet J. A. Sanchez[2]). Digitoxin gibt mit Vanillin in Salzsäure eine indigofarbene Reaktion, Estrophanthin K eine azurblaue, Digitalinum verum (deutsches Digitalin) mit Dimethylaminobenzaldehyd in Essigsäure eine eosinrote und Ubaina mit dem gleichen Reagens eine violette Färbung.

---

[1]) Union Inst. sci. Res. (russ.) 1937, S. 56; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3029 (1938). — [2]) Rev. Asoc. bioquim. argent. **2**, 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110** I, 4816 (1939).

Über eine neue mikrochemische Differentialreaktion des Brucins und Strychnins berichtet A. Martini[1]). Der Verfasser greift auf eine von W. F. Whitmore und H. Schneider[2]) beschriebene Reaktion des Rhodiumchlorids auf 2%ige Brucin- und 2,5%ige Strychninchlorhydrat-Lösung zurück, die nach Angaben der Autoren krystalline Niederschläge gibt, jedoch zur Erkennung des Kations Rh in Gegenwart der übrigen Elemente der Platingruppe nicht verwertbar ist. Die Umkehrung der Reaktion zur Feststellung des Brucins und des Strychnins ergab Fällungen mit charakteristischen Krystallformen, die in mikrophotographischen Aufnahmen in der Originalarbeit gezeigt werden.

Über die Bestimmung des Strychnins in Tinctura strychni berichten Gertrud M. Horn, K. L. Kaufman und S. G. Mittelstaedt[3]). Von den verschiedenen bekannten Bestimmungsmethoden, die auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden sind, geben die Verfasser der Methode des britischen Arzneibuches den Vorzug. Die Versuche, Strychnin und Brucin nebeneinander zu titrieren, mißlangen, da die Umschlagspunkte sich einander sehr nähern (p_H = 5,75 – 6,1).

Ein schnelles colorimetrisches Prüfverfahren für Belladonna und Stramonium teilen N. L. Allport und E. S. Wilson[4]) mit. Eine kleine Menge der Droge oder der vorher an Sägemehl adsorbierten Zubereitung wird mit Chloroform extrahiert, das Perkolat wird mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt und die Alkaloidkonzentration in der abgetrennten essigsauren Schicht mittels des Farbtests bestimmt. Hierzu wird eine geringe Menge der Lösung zur Trockne verdampft, sofort rauchende Salpetersäure (D 1,5) zugefügt, wieder zur Trockne verdampft, in Aceton aufgenommen und die Intensität der beim Eintropfen einer 10%igen methylalkoholischen Kaliumhydroxydlösung entstehenden roten Farbe mittels eines Lovibond-Tintometers gemessen. Der Alkaloidgehalt von Belladonnadrogen kann nach diesem Verfahren in $^3/_4$ bis 1 Stde. bestimmt werden; Tinkturen nehmen mehr Zeit in Anspruch.

Eine Brommethode zur Bestimmung der Alkaloide des Chinaholzes teilt O. Jefimenko[5]) mit. Die Alkaloide werden aus dem zu untersuchenden Material mit Chloroform-Äther extrahiert und aus der Chloroform-Äther-Lösung mit 1%iger Salzsäure ausgeschüttelt, wobei die Alkaloide in die wäßrige Flussigkeit übergehen. Diese Lösung wird nun mit Bromwasser titriert, als Indikator dient 1 Tropfen einer 0,01%igen Rhodaminlösung (Entfärbung bei Bromüberschuß).

Eine Methode zur Bestimmung der Gesamtalkaloide in galenischen Chinazubereitungen schlägt A. Guillaume[6]) vor.

[1]) Mikrochemie **23**, 164 (1937). — [2]) Mikrochemie **17**, 279 (1935); vgl. diese Zeschrift, **106**, 105 (1936). — [3]) Journ. Americ. pharm. Assoc. sci. Edit. **29**, 183 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3516 (1940). — [4]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **12**, 399 und 589 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 756 (1940). — [5]) Biochim. (russ.) **3**, 792 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 182 (1939). — [6]) Journ. Pharmacol. Alsace Lorraine **63**, 76 (1938; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 167 (1939).

1 *g* Chinarinde wird 1 Stde. mit 10 *g* Ammoniumhydroxyd behandelt, mit 70%igem Alkohol erschöpfend extrahiert und die Tinktur zur Hälfte eingeengt. Hierauf wird mit etwa 25 *ccm* 1%iger Salzsäure aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit 20 *ccm* Ammoniak alkalisiert und mit Äther kalt oder mit Chloroform warm extrahiert. Der ätherischen Lösung werden die Alkaloide mit 1%iger Salzsäure entzogen und gravimetrisch nach Bertrand bestimmt. Bei Verwendung von Chloroform muß man die Lösung zur Trockne einengen, den Rückstand mit 50 *ccm* 1%iger Salzsäure aufnehmen und hierauf nach dem Verfahren von Bertrand behandeln. Beim Fluidextrakt geht man von 2 *g*, bei Tinkturen von 10 *g*, bei Sirupen von 30 *g* und bei Chinawein von 25 *g* aus, wobei man bis zu $^1/_3$ des Volumens vorsichtig einengt, mit 1%iger Salzsäure aufnimmt und wie oben verfährt. Die Extraktion der Alkaloide mit Äther auf kaltem Weg wird 5mal mit je 50 *ccm* vorgenommen.

In einer Veröffentlichung über die Titration von Alkaloiden ohne Vergleichstest, und zwar über die genaue Bestimmung von Chinin, beschreibt G. N. Thomis[1]) die alkalimetrische Bestimmung von Chinin, auch in Zubereitungen wie Dragees, Injektionslösungen usw., mit alkoholischer 0,1 n-Salzsäure; als Indikator dient Bromphenolblau. Die alkoholische Salzsäure wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in absoluten Alkohol hergestellt und ihr Titer vor jeder Bestimmung nachgeprüft. Da die Temperatur das Volumen der alkoholischen 0,1 n-Salzsäure beeinflußt, ist die Temperatur im Augenblick der Titration genau festzustellen und bei der Berechnung zu berücksichtigen. Analog können auch andere Alkaloide, wie Novocain, Emetin, Strychnin, Atropin u. a. unter Verwendung von Thymolblau bestimmt werden.

Zur Alkaloidbestimmung in Cortex Chinae und Tinct. Chinae teilen H. Wojahn und K. Erdelmeier[2]) ihre Beobachtungen mit. Bei Untersuchungen über die Alkaloidzersetzung in Tinctura Chinae wurde festgestellt, daß die von den einzelnen Arzneibüchern angegebenen Wertbestimmungsmethoden keine genügende Genauigkeit besitzen. Der nach der Bestimmungsmethode des Deutschen Arzneibuches VI für Cortex Chinae erhaltene Alkaloidgehalt ist zu gering. Abgesehen von der zu kleinen Laugenkonzentration zur Abscheidung der Alkaloide ist das Verhältnis von Droge zu Lösungsmittel (1:3) zu ungünstig, als daß eine quantitative Extraktion der Alkaloide erfolgen könnte. Wird die in der Vorschrift des Schweizer Arzneibuches für Chinarinde vorgeschriebene Salzsäure durch die gleiche Menge Ameisensäure ersetzt, so werden um 2,6% höhere Werte (bezogen auf die vorhandenen Alkaloide) erhalten. Die nach dem Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Chinatinktur vom DAB. VI angegebene Laugenmenge ist nach C. Rohmann und A. Koch[3]) zu klein. Die beim Eindampfen sich abscheidenden Gerbstoffe

---

[1]) Praktika **10**, 231 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1862 (1937). — [2]) Deutsche Apoth. Ztg. **54**, 226 (1939). — [3]) Deutsche Apoth. Ztg. **50**, 1150 (1935).

schließen Alkaloide ein; werden die mit Alkali versetzten Proben länger als 10 Min. (DAB. VI) geschüttelt, so lösen sich die Gerbstoffverbindungen und der Alkaloidgehalt wird größer. Werden dagegen die Tinkturen nach Zugabe von Ameisensäure eingedampft, so genügen 10 Min., um die nach dem Alkalizusatz abgeschiedenen Alkaloide quantitativ auszuschütteln. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind stets höher als bei den ursprünglich mit Salzsäure eingedampften Tinkturen.

Eine volumetrische Schätzung von Atabrindihydrochlorid und Rivanollactat kann nach einem Verfahren von M. E. Auerbach[1]) vorgenommen werden. Es wurde eine volumetrische Fällungsmethode zur quantitativen Bestimmung von Atabrindihydrochlorid (2-Chlor-7-methoxy-5-diäthylaminopentylaminoacridindihydrochlorid) und Rivanollactat (3-Äthoxy-5,8-diaminoacridinlactat) ausgearbeitet, wobei eine 0,1 n-Kaliumdichromatlösung verwendet, das Chrom in den ausgefällten Salzen bestimmt und die überschüssige 0,1 n-Kaliumdichromatlösung mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wird.

Über die Wertbestimmung der Pentamethylentetrazol-Präparate (Cardiazol, Tetracor) berichtet G. v. Miko[2]). Von den Tetrazolderivaten spielt besonders das $\alpha.\beta$-Cyclopentamethylentetrazol in der Therapie als herzreizendes Mittel eine Rolle; es wird in Form von Lösungen (Ampullen und Tropfen), in Tabletten, sowie in Substanz angewendet. Zur Identifizierung und Wertbestimmung werden die Lösungen sehr vorsichtig eingedampft; aus den Tabletten wird die wirksame Substanz mit Wasser herausgelöst und die Lösung nachher eingedampft. Da der Schmelzpunkt des Pentamethylentetrazols (56—58°) niedrig liegt, ist beim Eindampfen besonders zu beachten, daß keine Gewichtsverluste eintreten. 5 *ccm* der Lösung werden auf dem Wasserbad bis auf 0,6 *g* eingedampft, stärkere Konzentration ist zu vermeiden; hierauf wird im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz (etwa 24 Stdn.) getrocknet. Der Trockenrückstand wird in 5 *ccm* Wasser unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst; nach vollständiger Lösung werden 25 *ccm* 5%ige Sublimatlösung hinzugefügt. Der Niederschlag wird nach 10 Min. auf einem Filter gesammelt, mit 2mal 5 *ccm* Eiswasser nachgewaschen und in eine Schale übertragen, worin er mit 35—40 *ccm* Wasser bis zum Sieden erhitzt wird. Die heiße Flüssigkeit filtriert man wieder in eine Schale und rührt bis zum Abkühlen. Das Umkrystallisieren wird noch 2mal wiederholt, die Krystalle werden bei 80° getrocknet. Der Quecksilbergehalt des Quecksilbersalzes des Pentamethylentetrazols soll 48,6% betragen. Das Quecksilbersalz schmilzt bei 176°, es ist in kaltem Wasser schwer löslich (1:800), löst sich aber im Überschuß des Sublimats, so daß es sich nicht quantitativ abscheidet. Zur Identifizierung der Pentamethylentetrazol-Tabletten werden 5 Tabletten zu feinem Pulver zerrieben, mit 20 *ccm* absolutem Alkohol übergossen und nach einer halben Stunde auf ein Filter gebracht; der Filterinhalt wird 3mal mit 10 *ccm*

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **26**, 231 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3487 (1937). — [2]) Pharm. Acta Helvetiae **14**, 31 (1939).

absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Lösung wird bis zu einem Gewicht von 0,60—0,65 *g* eingedampft und wie oben weiter behandelt. Der Trockenrückstand soll 0,5 *g* betragen. Der Quecksilbergehalt wird jodometrisch bestimmt.

E. Schulek und G. Vastagh[1]) veröffentlichen Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung der Mutterkornalkaloide. Die Verfasser beweisen, daß die nach dem von M. I. Smith[2]) angegebenen colorimetrischen Bestimmungsverfahren mit p-Dimethylaminobenzaldehyd auftretende Reaktion ein oxydativer Vorgang ist und auch bei Lichtabschluß eintritt. Die blaue Farbe wird durch die Oxydation beeinflußt und muß fixiert werden. Nach der beschriebenen Methode wird der blaue Farbstoff dadurch geschützt, daß man der mit der Reagenslösung vermischten Alkaloidlösung Spuren eines Oxydationsmittels zusetzt und dessen Überschuß nach erfolgter kurzer Einwirkung mit wenig Reduktionsmittel wegnimmt. Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt: Man fügt zu 4 *ccm* der zu untersuchenden Lösung (0,18—2,0 *mg* Alkaloidsalzlösung in 25 *ccm* 1%iger Weinsäurelösung) in einem Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* Rauminhalt 7 *ccm* Reagenslösung (0,12 *g* Dimethylaminobenzaldehyd, gelöst in 50 *ccm* Wasser und 50 *ccm* konz. Schwefelsäure), hierauf setzt man 5 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (1 Tropfen 30%iges Perhydrol in 5 *ccm* Wasser) und nach genau 2 Min. etwa 2 *mg* Natriumbisulfit zu. Die entstandene Färbung bleibt stundenlang unverändert bestehen. Man colorimetriert im Pulfrich-Photometer (Lichtfilter S 61, Küvette von 2 *cm* Schichtdicke); Kompensationsflüssigkeit mit 4 *ccm* Wasser.

In einer Veröffentlichung über die chemische Untersuchung von gepulvertem Mutterkorn teilen C. Daglish und F. Wokes[3]) mit, daß bei den meisten der bisher bekannten Verfahren die Extraktion der Alkaloide aus dem Mutterkorn ungenügend ist. Die Verfasser schlagen vor, das gepulverte Mutterkorn durch ½stündiges Schütteln mit Aceton und wenig 10%iger Ammoniaklösung zu extrahieren. Auf diese Weise werden durchschnittlich 93% des Alkaloidgehaltes ausgezogen, während die anderen Verfahren erheblich niedrigere Werte ergeben. Durch die Reextraktion der Rückstände wurden totale Werte erhalten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den totalen Werten übereinstimmen, die durch Anwendung der Methode des britischen Arzneibuches 1932 bis zur Erschöpfung erhalten werden.

Über die Bestimmung des Ergonovins in Präparaten von Secale cornutum berichtet E. Trabucchi[4]). Fluidextrakte oder Handelspräparate von Secale cornutum werden mit Alkali im Überschuß versetzt und mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wird mit Weinsäurelösung ausgeschüttelt. Die Gesamtalkaloide werden in einem Teil

[1]) Ber. Ung. Pharm. Ges. **15**, 322 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 472 (1039). — [2]) Publ. Health Reports **45**, 1466 (1930). — [3]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **12**, 451 u. 594 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 757 (1940). — [4]) Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **12**, 232 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4811 (1939).

der weinsauren Lösung mit Smiths Reagens bestimmt. Man gibt zu 2 *ccm* der weinsauren Lösung 4 Tropfen gelinde erwärmte, 1,5%ige Pikrinsäurelösung und 2 Tropfen verdünnte Salzsäure. Nach wiederholtem Filtrieren setzt man Smiths Reagens zu und bestimmt den Gehalt an Ergonovin durch colorimetrischen Vergleich mit einer Standardlösung von Ergonovin oder gegen eine Mischung gleicher Teile einer Lösung von 0,08‰ Trypanblau und 0,02‰ Berlinerblau. Die Farbintensität dieser Mischung entspricht einem Gehalt von 0,16 *mg* Ergonovin.

Über die Reaktion auf Phosphat in Kodeinhydrochlorid berichtet T. Potjewijd[1]). Die Untersuchungen erstreckten sich auf Lösungen von Kodeinhydrochlorid, Kodeinhydrochlorid mit 1 und 5% Kodeinphosphat und auf Lösungen von Kodeinphosphat, sämtliche Lösungen im Verhältnis 1:50. Als Reagenzien dienten Bariumnitrat, Bariumnitrat mit Ammoniakflüssigkeit, Ammoniakflüssigkeit, Magnesiamixtur und Magnesiamixtur mit Ammoniakflüssigkeit. Die Untersuchung ergab, daß die Lösung von Kodeinhydrochlorid mit 1% Kodeinphosphat eine unmittelbar positive Reaktion ergibt, wenn außer 3 Tropfen Bariumnitratlösung noch 3 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt werden. Die Reaktion mit Magnesiamixtur kann ebenfalls für den Nachweis dienen, wenn 3 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugefügt werden und die Beurteilung nach einiger Zeit vorgenommen wird. Die Prüfung von Kodeinphosphat nach der Vorschrift des niederländischen Arzneibuches wird zweckmäßig wie folgt erweitert: Die Lösung in Wasser (1:50) darf durch Bariumnitratlösung nicht getrübt werden (Sulfat), es darf auch keine Trübung eintreten, wenn Ammoniaklösung zugefügt wird (Phosphat).

In einer Veröffentlichung über die Untersuchung von Lobelia und ihren Zubereitungen auf Alkaloide berichtet H. A. Caulkin[2]) über das Ergebnis der Prüfung der beiden bekannten Methoden zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Lobelia und Lobeliatinkturen und teilt eine Untersuchungsmethode mit, die sich an das Verfahren von W. A. N. Markwell[3]) anschließt.

Eine Übersicht über die Methoden des Nachweises von Cocain sowie einige neue Farbreaktionen teilt M. Pesez[4]) mit. Das Phenolradikal des Cocains wird mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert und der Rückstand mit Aceton und Natronlauge behandelt. Das Verfahren lehnt sich an die Reaktion von D. Vitali an, nach der mit rauchender Salpetersäure eingedampft und alkoholische Kalilauge zugesetzt wird. Zur Ausführung versetzt man bis zu 10 *mg* im Reagensglas mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure und 13—15 Tropfen konz. Schwefelsäure, stellt nach dem Umschütteln 5—10 Min. in ein heißes Wasserbad und fügt nach dem Erkalten 1 *ccm* Wasser, ferner (nach Abkühlen) 10 *ccm* Aceton und 5 *ccm* verdünnte Natronlauge (1:1) hinzu. Beim darauf-

[1]) Pharm. Weekbl. **76**, 213 (1939). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **12**, 438 u. 593 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 367 (1938). — [4]) Journ. Pharm. Chim. [8] **30**, 200 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1078 (1940).

folgenden Durchschütteln nimmt die wäßrige Schicht eine gelbe, die Acetonschicht eine himmelblaue, nach 3—4 Min. in Violett, später in Bordeauxrot übergehende Farbe an. Delcain, Eucaine und Alypin geben die gleichen Farbreaktionen. E. Schubert.

Gehaltsermittlung von Gemischen organischer Substanzen mittels Mikrorefraktionsbestimmung.

Von

L. Kofler und M. Baumeister.

Aus dem pharmakognostischen Institut der Alpenuniversität Innsbruck.

[Eingegangen am 27. Juli 1942.]

Vor einiger Zeit wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Lichtbrechung geschmolzener organischer Substanzen mit Hilfe von Glaspulvern beschrieben (1. 2)*). Zu diesem Zweck versetzt man das mikroskopische Präparat mit ein paar Stäubchen eines Glaspulvers von bekannter Lichtbrechung, schmelzt und vergleicht auf dem Heizmikroskop (2) die Lichtbrechung der Schmelze mit der der Glassplitter. Bei Gleichheit der Lichtbrechung sind die Glassplitter in der Schmelze unsichtbar, bei Ungleichheit sind sie sichtbar, und zwar umso deutlicher, je größer der Unterschied in der Lichtbrechung zwischen den Glassplittern und der Schmelze ist. Ob die Glassplitter niedriger oder höher brechend sind als die Schmelze, erkennt man an der Beckeschen Linie, das ist die helle Linie, die die Glassplitter umsäumt und die beim Bewegen des Mikroskoptubus ihre Lage ändert. Beim Heben des Tubus wandert die helle Linie gegen das höher brechende Medium, beim Senken des Tubus umgekehrt.

Für die Bestimmung steht eine Skala von 23 Pulvern zur Verfügung, die folgende Brechungsexponenten aufweisen:

1,3400	1,4840	1,5203	1,5609	1,6010	1,6482
1,4339	1,4937	1,5301	1,5700	1,6128	1,6593
1,4584	1,5000	1,5400	1,5794	1,6229	1,6718
1,4683	1,5101	1,5502	1,5898	1,6346	

Von diesen Pulvern wählt man auf Grund von Vorversuchen das Glas, dessen Lichtbrechung etwas niedriger ist als die der eben durchgeschmolzenen Substanz. Bei weiterem Erhitzen nimmt der Brechungsexponent der Schmelze allmählich ab, die Beckesche Linie und damit die Glassplitter werden immer undeutlicher, um schließlich bei Übereinstimmung der Lichtbrechung vollständig zu verschwinden. Bei weiterem Temperaturanstieg tauchen die Glassplitter wieder auf: die Beckesche Linie zeigt nun aber das umgekehrte Verhalten wie vorher, sie wandert beim Heben des Tubus gegen die Glassplitter. Die Schmelze ist also niedriger brechend geworden. Das Ergebnis

*) Die Literaturzitate befinden sich am Schluß der Abhandlung auf Seite 391.

wird dann beispielsweise folgendermaßen angegeben: „1,6010 bei 123—124°", d. h. bei 123° sind die Glassplitter eben noch als niedriger brechend erkennbar; zwischen 123 und 124° sind sie in der Schmelze unsichtbar und bei 124° tauchen sie als höher brechend wieder auf. Zwischen 123 und 124° erscheint dem Beobachter die Lichtbrechung der Schmelze gleich der des Glases 1,6010.

Zur Vermeidung von Störungen infolge von Dispersion bestimmt man die Lichtbrechung nicht in weißem, sondern in monochromatischem Licht. Man kann hierfür eine Natrium-Spektrallampe oder einen Monochromator verwenden, wenn diese zur Verfügung stehen. Wir benutzen ein Spezialrotfilter (2), das auf den Filterhalter des Mikroskopes aufgelegt wird. Alle im folgenden angegebenen Werte wurden mit Hilfe dieses Rotfilters bestimmt.

Auf diese Weise wurde für viele unzersetzt schmelzende organische Substanzen die Lichtbrechung bestimmt. Die Werte finden sich nebst anderen Angaben in unseren Schmelzpunkttabellen (2). Die Lichtbrechung wurde zunächst stets mit dem am höchsten brechenden Glas bestimmt, das für die betreffende Substanz in Betracht kommt. Wo es möglich war, wurde der Index noch mit dem nächst niedriger brechenden Glas verglichen, so daß dann in den Tabellen die Brechungsexponenten zweier Gläser mit den dazugehörigen Temperaturen angegeben sind. Daraus ergibt sich u. a. ein Anhaltspunkt über den Temperaturkoeffizienten der Substanz.

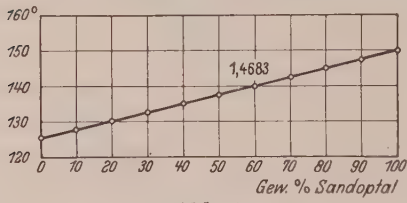


Abb. 45.
Proponal-Sandoptal (Isomorphie).

Diese Bestimmung der Lichtbrechung hat sich in Verbindung mit der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung für die Identifizierung organischer Substanzen gut bewährt. Sie ermöglicht in vielen Fällen auch die Unterscheidung von isomorphen Substanzen mit gleichem oder ähnlichem Schmelzpunkt, die durch den Mischschmelzpunkt nicht unterscheidbar sind (3).

Das Verfahren eignet sich auch zur quantitativen Untersuchung von Substanzgemischen. Zu diesem Zweck wurde es zuerst von E. Lindpaintner (4) in unserem Institut zur Analyse von Arbutin-Methylarbutin-Gemischen angewendet. F. Reimers (5) führte mit gutem Erfolg quantitative Bestimmungen an Gemischen von p-Oxybenzoesäureäthylester und -propylester und G. Dultz (6) an p-Oxybenzoesäure-methyl- und -propylester durch.

Um einen Überblick über die allgemeine Anwendbarkeit der Methode für quantitative Zwecke und über ihre Grenzen zu erhalten, prüften wir eine größere Zahl von Substanzpaaren. Als einfachste Fälle wählten wir zunächst Substanzen, deren Lichtbrechung mit ein und demselben Glas unserer Glaspulverskala bestimmt werden kann, wo sich also die beiden Substanzen nur durch die Temperaturen unterscheiden, bei denen ihre Schmelzen Gleichheit der Lichtbrechung mit dem betreffenden Glas aufweisen. In einem Diagramm trägt man auf der Abscisse die Mischungsverhältnisse und auf der Ordinate die Temperatur auf. In Abb. 45 ist das Diagramm von Sandoptal (Isobutylallylbarbitursäure, F. 140°) und

Proponal (Dipropylbarbitursäure, F. 146°) wiedergegeben, von denen das erstere bei 150°, das letztere bei 125° Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glaspulver 1,4683 zeigt. Die entsprechenden Temperaturen für verschiedene Mischungsverhältnisse liegen auf einer die beiden Reinsubstanzen verbindenden Geraden. Das gleiche Verhalten zeigen die drei bisher in der Literatur beschriebenen oben erwähnten Substanzpaare. Ein weiteres ähnliches Beispiel ist in Abb. 46 wiedergegeben: Pyramidon (F. 108°) und Antipyrin (F. 111,5°) zeigen Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glas 1,5502 bei 92° bzw. 147°.

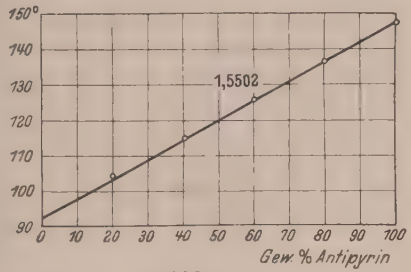


Abb. 46.
Pyramidon-Antipyrin.

Andere Substanzpaare zeigen Abweichungen von der Geraden und ergeben entweder konvexe oder konkave Kurven. Ein Beispiel ist in Abb. 47 dargestellt; Benzophenon (F. 48°) und Pikrinsäure (F. 122,5°) zeigen Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glas 1,5898 bei 53° bzw. 145°. Auf diese Abweichungen kommen wir später nochmals zurück.

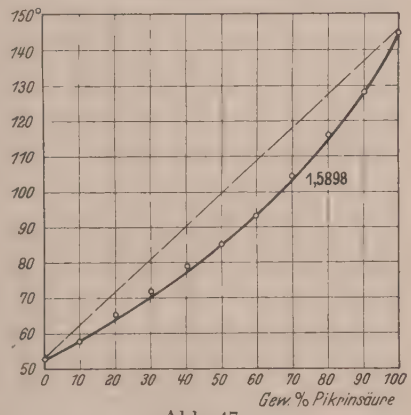


Abb. 47.
Benzophenon-Pikrinsäure (Molekülverbindung).

Die Substanzpaare, bei denen die Lichtbrechung wie bei den bisherigen Beispielen mit ein und demselben Glas bestimmt werden kann, sind seltener als diejenigen, bei denen für die Aufstellung des Diagrammes zwei oder mehrere Glaspulver herangezogen werden müssen. Der Brechungsexponent des β-Naphthols (F. 122°) z. B. ist bei 134° gleich dem des Glases 1,6010 und der des β-Naphthylamins (F. 112°) bei 168° gleich dem des Glases 1,6128 (Abb. 48). β-Naphthol kann nicht mit dem Glas 1,6128 verglichen werden, weil sich die Schmelze nicht auf den hierzu notwendigen

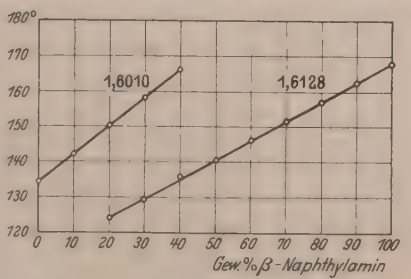


Abb. 48.
β-Naphthol-β-Naphthylamin (Molekülverbindung).

Temperaturbereich unterkühlen läßt; das β-Naphthylamin hingegen kann nicht mit dem Glas 1,6010 verglichen werden, weil es bei der dafür notwendigen hohen Temperatur zu sehr flüchtig und zersetzlich ist. Infolgedessen können mit dem Glas 1,6128 nur Gemische bis $\sim 80\%$ β-Naphthol geprüft werden; für die an β-Naphthol reicheren Gemische muß das Glas 1,6010 herangezogen werden.

Zum Erfassen des Systems Benzamid (F. 128°): Phenacetin (F. 135°) sind vier verschiedene Glaspulver unserer Skala notwendig (Abb. 49).

Die Aufstellung der Diagramme ist naturgemäß wesentlich einfacher, wenn die Temperaturwerte auf einer Geraden liegen. Bei einer Reihe von Gemischen ergeben sich konkave oder konvexe Kurven, bezogen auf die Konzentrationsachse. Das Aufstellen dieser Kurven erfordert zwar die Bestimmung einer größeren Zahl von Mischungsverhältnissen, die einmal aufgestellten Diagramme sind dann aber in vielen Fällen für quantitative Bestimmungen brauchbar (Abb. 47, S. 387). Die Abweichungen von der Geraden können durch die Bildung von Molekülverbindungen, durch Assoziationserscheinungen und verschiedene andere Ursachen bedingt sein (7). Bei dem in Abb. 47 (S. 387) wiedergegebenen System Benzophenon: Pikrinsäure nehmen R. Kremann und H. Marktl (8) das Vorhandensein einer Molekülverbindung an mit einem horizontalen Teil im Schmelzdiagramm zwischen den zwei eutektischen Punkten, während N. A. Puschin und P. G. Matavulj (7) ein einfaches Eutektikum angeben. Die Frage bedarf noch einer weiteren Prüfung.

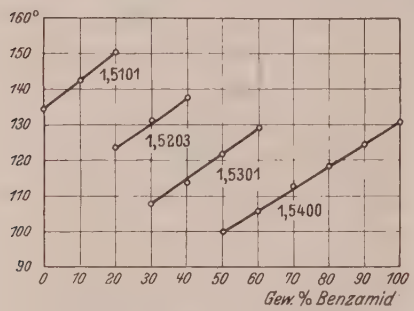


Abb. 49.
Phenacetin-Benzamid.

Bei einzelnen der untersuchten Systeme mit Molekülverbindungen, z. B. bei β-Naphthol und β-Naphthylamin, die nach R. Kremann und W. Strohschneider (9) eine Molekülverbindung bilden, liegen die Temperaturwerte auf einer Geraden, was offenbar auf weitgehende Dissoziation der Molekülverbindung bei höherem Erhitzen der Schmelze zurückzuführen ist (Abb. 48, S. 387).

Die Reproduzierbarkeit der Brechungsindexbestimmung mit Hilfe der Glassplitter ist gut. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen bei einheitlichen Substanzen in der Regel nicht mehr als $\pm 1^0$, sie sind also nicht größer als man sie mit dem Refraktometer erhält, wenn die Temperatur beim Messen um $\pm 1^0$ schwankt. Bei der quantitativen Bestimmung von Gemischen ist die Genauigkeit der erhaltenen Werte vor

allem von der Differenz der Lichtbrechung der beiden Substanzen abhängig. Wenn die Unterschiede wie beim System Proponal:Sandoptal (Abb. 45, S. 386) nur 25° gegenüber ein und demselben Glas betragen, verursachen Ablesefehler von $\pm 1°$ Differenzen von $\pm 4\%$. Der gleiche Ablesefehler ergibt bei dem System Antipyrin:Pyramidon mit seinem etwa doppelt so großen Unterschied in der Lichtbrechung (Abb. 46, S. 387) Differenzen von nur $\pm 2\%$. Bei optimalen Verhältnissen kann man mit einer Fehlerbreite von ± 1—3% rechnen. Darüber hinaus kann man eine größere Genauigkeit bei isomorphen Substanzen mit großen Unterschieden in der Lichtbrechung erzielen, worauf wir später noch zurückkommen.

Von vornherein wäre ganz allgemein zu erwarten, daß die Genauigkeit der Bestimmung um so größer wird, je größer der Unterschied in der Lichtbrechung der Komponenten ist. Dies trifft aber deshalb nicht zu, weil sich hier in steigendem Maße Schwierigkeiten aus der Ungleichmäßigkeit der Mischungen ergeben. Schon Dultz (6) betonte, daß ohne peinlich genaues und exaktes Verreiben kein richtiges Resultat erhalten werden kann. Dabei arbeitete Dultz mit Nipagin M und Nipasol, die sich nur durch eine Temperatur von 58° einem und demselben Glas gegenüber unterscheiden. Bei Substanzpaaren mit größeren Unterschieden in der Lichtbrechung beobachtet man auch in einer Mischung, die mit der größtmöglichen Sorgfalt hergestellt wurde, bei den Einzelbestimmungen Differenzen bis zu $\pm 10°$ vom Mittelwert. Infolgedessen erfordert bei derartigen Paaren die Bestimmung der für ein Diagramm notwendigen Punkte sehr viel Zeit und Mühe, da abgesehen von der zeitraubenden Arbeit des möglichst sorgfältigen Mischens zahlreiche Einzelbestimmungen durchgeführt werden müssen, um den richtigen Mittelwert zu erhalten.

Die Mischungen wurden durch sorgfältiges Verreiben kleiner Substanzmengen in einer Achatschale, häufig unter Benetzen oder Lösen mit geeigneten Lösungsmitteln, hergestellt. Teilweise wurden die Gemische durchgeschmolzen, unter Umrühren rasch abgekühlt und nach dem Erstarren nochmals feinst verrieben. Trotz aller Sorgfalt ließ sich die Ungleichmäßigkeit der Mischungen, die bei Paaren mit sehr großem Unterschied in der Lichtbrechung die Bestimmungen erschwerten oder vereitelten, nicht vermeiden. Nicht alle Substanzpaare verhalten sich in dieser Beziehung gleich, manche lassen sich leichter pulverisieren und mischen, andere schwerer.

Am leichtesten lassen sich isomorphe Substanzen mischen. Von den oben genannten Beispielen sind das Sandoptal und Proponal [M. Brandstätter (10)] und die von F. Reimers (5) untersuchten p-Oxybenzoesäureäthyl- und -propylester isomorph (L. Kofler und M. Brandstätter (3). Isomorphe Paare ergeben auch bei großen Unterschieden

in der Lichtbrechung sehr gut reproduzierbare Werte. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 50 wiedergegeben bei dem isomorphen System Azobenzol (F. 68°) und Dibenzyl (F. 53°) (11), deren Lichtbrechung mit dem Glas 1,6229 bei 95—96° bzw. mit dem Glas 1,5502 bei 51° gleich erscheint. Infolge der guten Mischbarkeit durch Mischkrystallbildung ist hier trotz der großen Differenz der Lichtbrechung die Reproduzierbarkeit so gut, daß die Fehler bei der Gehaltsbestimmung nicht mehr als $\pm$ 0,5—1% betragen.

Auch die Bildung von Molekülverbindungen kann die Mischbarkeit und dadurch die Genauigkeit der Methode begünstigen.

Das Verfahren ist nur anwendbar auf Substanzen, die ohne Zersetzung schmelzen und deren flüssige Phasen mischbar sind. Dunkle Färbung der Schmelzen erschwert oder verhindert bisweilen die Beobachtung der Beckeschen Linie; hier ist es oft vorteilhafter, an Stelle des Rotfilters Natriumlicht oder ein Gelbfilter zu verwenden. Starke Flüchtigkeit einer oder beider Substanzen eines Gemisches beeinträchtigt die Genauigkeit oder macht die Bestimmung zwischen Objektträger und Deckglas unmöglich.

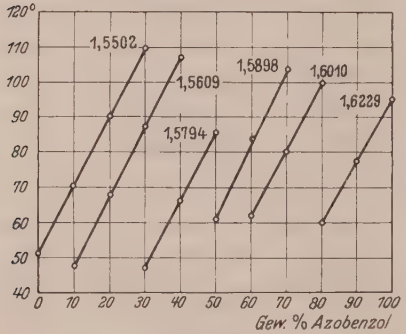


Abb. 50.
Dibenzyl-Azobenzol (Isomorphie).

Man verwendet bei starker Flüchtigkeit die Mikro-Küvette von R. Fischer (12) oder einen Spezialobjektträger von 5 *mm* Dicke mit einer Bohrung von 15 *mm* Durchmesser, in die zwei runde Glasplatten von 2,5 *mm* Dicke eingeschliffen sind. Die Substanzen und die Glaspulver werden zwischen die zwei runden Glasplatten gebracht. Bei den Spezialobjektträgern mit ihrer größeren Dicke liegen die Temperaturverhältnisse etwas anders als bei Verwendung der üblichen Objektträger. Um in beiden Fällen zu gleichen Ergebnissen zu kommen, empfiehlt es sich, den Punkt, bei dem die Glassplitter gerade noch niedriger brechend sind als die Schmelze, bei steigender Temperatur und den Punkt, bei dem die Glassplitter gerade noch höher brechend sind als die Schmelze, bei sinkender Temperatur zu bestimmen, während man bei den gewöhnlichen Objektträgern beide Werte bei steigender Temperatur abliest. Auf diese Frage kommen wir bei anderer Gelegenheit nochmals zurück.

Trotz der durch Zersetzlichkeit, Flüchtigkeit oder Dunkelfärbung der Schmelzen bedingten Einschränkungen bleibt noch eine große Zahl von Fällen, in denen die hier beschriebene Mikrofraktionsermittlung mit geringem Aufwand an Material und Zeit eine quantitative Bestimmung von Gemischen organischer Substanzen ermöglicht.

Literatur.

1. L. Kofler, Mikrochemie **22**, 241 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 135 (1939).
2. L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beihefte zu Ztschrft. des Vereins Deutscher Chemiker, Nr. 46 (1942).
3. L. Kofler und Maria Brandstätter, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **75**, 496 (1942).
4. E. Lindpaintner, Arch. der Pharm. **277**, 398 (1939); vgl. diese Ztschrft. **124**, 79 (1942).
5. F. Reimers, Dansk Tidsskr. Farmaci **14**, 219 (1940); diese Ztschrft. **122**, 404 (1941).
6. G. Dultz, Süddeutsche Apotheker-Ztg. **81**, 277 (1941).
7. N. A. Puschin und P. G. Matavulj, Ztschrft. f. physik. Chem. A **158**, 290 (1932); **162**, 415 (1932) und **164**, 80 (1933). A. Mayrhofer in L. Kofler, Adelheid Kofler und A. Mayrhofer, Mikroskop. Methoden in der Mikrochemie (1936).
8. R. Kremann und H. Marktl, Monatsh. f. Chem. **41**, 43, 64 (1920). N. A. Puschin und I. I. Rikovski, Ztschrft. f. physik. Chem. A **151**, 257 (1930).
9. R. Kremann und W. Strohschneider, Monatsh. f. Chem. **39**, 505, 512 (1918).
10. Maria Brandstätter, Ztschrft. f. physik. Chem. A, im Druck.
11. Adelheid Kofler und Maria Brandstätter, Ztschrft. f. physik. Chem A **190**, 341 (1942).
12. R. Fischer, Mikrochemie **28**, 173 (1940).

Beiträge zur Wertung und Ausführung der gravimetrischen Untersuchungsverfahren.

Von

E. Schulek und I. Boldizsár.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königl. Ungarischen Staatlichen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 5. Juni 1942.]

Unlängst haben wir in dieser Zeitschrift (1)*) die Beweise dafür erbracht, daß die wichtigsten Niederschläge in der Gewichtsanalyse, wie $BaSO_4$, AgCl, $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$, $Zn(NH_4)PO_4$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $PbSO_4$, Bi_2S_3, HgS nicht hygroskopisch sind, bzw. daß die durch die erwähnten Niederschläge adsorptiv gebundene Feuchtigkeit von so kleiner Größenordnung ist, daß sie sich mit den gewöhnlichen gewichtsanalytischen Makro- und Halbmikroverfahren nicht bestimmen läßt. Diese Versuche haben uns gelehrt, daß die untersuchten Niederschläge sowohl bei Zimmertemperatur

*) Die Literaturzitate befinden sich am Schluß der Abhandlung auf Seite 428.

(nach Verdrängen des Waschwassers mittels Äthylalkohols), als auch in einem Trockenschrank von 100—130° C[1]) zur Gewichtskonstanz gebracht werden können, wobei die Ergebnisse unabhängig von der Art des Trocknens die gleichen sind. Damit ist unser eigentliches Ziel, die Widerlegung der Balarewschen Behauptung (2), wonach die Niederschläge der Winklerschen Gewichtsanalyse (3) hygroskopisch wären, erreicht worden.

Diese Frage schien uns von grundlegender Bedeutung zu sein, da der Gebrauch von Exsiccatoren in der Gewichtsanalyse eben durch diese Versuche in vielen Fällen als überholt betrachtet werden kann. Aber auch das richtige Abwägen der gebrauchten Gegenstände und von (hygroskopischen oder nicht hygroskopischen) Substanzen wurde in dieser Abhandlung besprochen. Das Filtrieren bzw. das Filtermaterial, das Waschen, das Trocknen und das Abwägen als besonders wichtige Momente in der Gewichtsanalyse hängen ja mit der hygroskopischen oder nicht hygroskopischen Beschaffenheit der Niederschläge bzw. des angewendeten Filtermaterials eng zusammen.

Allerdings wurden die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der in der erwähnten Abhandlung beschriebenen, größtenteils von L. W. Winkler (3) übernommenen Fällungs- bzw. Bestimmungsverfahren absichtlich nicht berührt. Die diesbezüglichen Arbeiten von L. W. Winkler haben diese Frage in dem von ihm angegebenen sogenannten Präzisionsverfahren (bei dem die Niederschläge bei 100 bzw. 130° C getrocknet zum Wägen gelangen) grundsätzlich geklärt[2]). Die von ihm empfohlenen Fällungsvorschriften haben der allerwichtigsten Vorbedingung der Gewichtsanalyse, der leichten Filtrierbarkeit, die mit der krystallinen bzw. grobkörnigen Beschaffenheit des Niederschlages eng verbunden ist, schon Rechnung getragen. Ebenso sind auch die anderen Faktoren der günstigen Fällung, wie die kleinste Löslichkeit des Niederschlages, die womögliche Ausschaltung der Mitfällung, der Komplexbildung, der Adsorptionserscheinungen usw. in diesen Vorschriften berücksichtigt worden. Wir konnten also vorläufig auf derartige Versuche um so mehr verzichten, da der eine von uns (E. Schulek), als langjähriger Assistent und Mitarbeiter von L. W. Winkler bei der Ausarbeitung dieser Methoden tatkräftig mitgewirkt hatte.

Die Anwendung der Winklerschen Verbesserungswerte wurden von uns schon besprochen (1). Hier mußte die Balarewsche Auffassung ebenfalls richtiggestellt werden. Balarew war der Meinung, daß das

---

[1]) Mit Ausnahme von $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$! — [2]) Diese Arbeiten [vgl. z. B. Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, 159 (1920)] gelten als vollwertige Beweise, da das Gewicht der nicht hygroskopischen Niederschläge — nach unseren Versuchen — mutatis mutandis unabhängig von der Trocknungstemperatur ist.

adsorptiv gebundene Wasser dafür verantwortlich sei, daß die Korrektionswerte nicht in allen Fällen proportional mit der Menge des Niederschlages verlaufen. Auf diese Erscheinung werden wir später noch zurückkommen. Die ganze Problematik der Gewichtsanalyse konnte nicht in eine Abhandlung zusammengefaßt werden. Wir wollten zuerst die Frage des Trocknens geklärt haben. Dies mußte betont werden, weil Vl. Majer (4) in seinem „Beitrag zur Frage der praktischen Bedeutung des Winklerschen Verfahrens" bemerkt hat, „daß unsererseits keine Belege dafür gebracht worden seien, wie die erhaltenen Ergebnisse mit den Sollwerten übereinstimmen".

Wir sind uns bewußt, daß die von uns befolgte Arbeitsweise nicht mehr in allen Einzelheiten mit der Winklerschen übereinstimmt, sondern daß diese durch die Einführung der praktisch nicht hygroskopischen Sinterglasfilter verbessert und somit die Winklerschen „Präzisionsverfahren" mit den „Halbmikroschnellverfahren" gleichgestellt worden sind. Das Wesentliche in der Gewichtsanalyse, die Herstellung der Niederschläge und damit der zur Wägung gelangende Niederschlag, der letzten Endes die Brauchbarkeit eines Verfahrens entscheidet, ist aber in der von uns in Vorschlag gebrachten Ausführungsform der verschiedenen Bestimmungsverfahren beibehalten worden[1]).

Wir möchten zu diesen Darlegungen noch hinzufügen, daß die von uns zur Vervollkommnung der gewichtsanalytischen Methoden erdachte Arbeitsweise, deren Brauchbarkeit an den nach den Winklerschen Fällungsvorschriften erhaltenen Niederschlägen mit eigenen Versuchen (1) erwiesen worden ist, hoffentlich auch bei nach anderen Verfahren gefällten Niederschlägen mit gutem Erfolg anzuwenden sein wird.

Bevor wir unsere — seit etwa 2 Jahren — in dem hiesigen Laboratorium sehr gut bewährte gewichtsanalytische Arbeitsweise angeben, möchten wir unsere Auffassung über die Gewichtsanalyse an Hand einiger mit $BaSO_4$ bzw. $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ und AgCl ausgeführten Versuche im allgemeinen darlegen.

[1]) Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß J. Dick in seinen Abhandlungen über neue Wege in der analytischen Chemie die nach den Vorschriften klassischer Methoden gefällten Niederschläge nach Verdrängen der Waschflüssigkeit mittels Alkohols, dann des Alkohols mittels Äthyläthers im Vakuum trocknet und dabei gute Resultate erzielt. [Diese Ztschrft. **77**, 352 (1929); **82**, 401 (1930); **93**, 429 (1933)]. Nach L. Moser und L. v. Zombory [diese Ztschrft. **81**, 95 (1930)] ist die Methode unzuverlässig. A. A. Wassiljew und A. A. Sinkowskaja halten dagegen die Arbeitsweise von J. Dick für die Praxis für sehr brauchbar [diese Ztschrft. **89**, 262 (1932)]. Nach unseren Erfahrungen kann es vorkommen, daß der Niederschlag infolge des schnellen Verdunstens des Äthyläthers mit feinen Wassertröpfchen aus der atmosphärischen Luft belegt wird, die aber bei längerem Trocknen im Vakuum verschwinden.

Die Gewichtsanalyse kann als eine quantitative mikropräparative Arbeit aufgefaßt werden. Während man aber in der präparativen Arbeit die (nur selten mit einer Ausbeute von 100%) erhaltene Substanz durch Umkrystallisieren, Destillieren usw. reinigen kann, wird vom Analytiker verlangt, daß er den zur Bestimmung dienenden Niederschlag in Gegenwart der verschiedensten Fremdsubstanzen in 100%iger Ausbeute durch eine einzige Fällung analysenrein darstellt.

Da es selten die Aufgabe des Analytikers sein wird, den fraglichen Niederschlag aus bekannten, analysenreinen Substanzen zu gewinnen, bei denen man mit dem störenden Einfluß von Fremd-Ionen kaum zu rechnen hat, bei denen also die Beschaffenheit des entstehenden Niederschlages sowie die sie bedingenden Verhältnisse besser zu überblicken und gegebenenfalls zu beeinflussen sind, müssen die praktischen Fällungsvorschriften so ausgearbeitet werden, daß diese nicht nur in einem Einzelfall, sondern in möglichst vielen Fällen brauchbare Ergebnisse liefern.

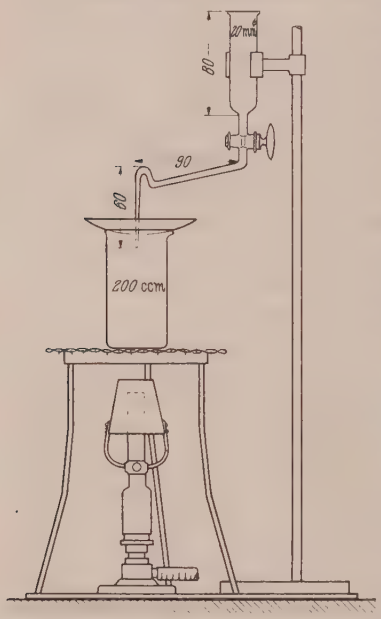


Abb. 51.

Ebenso müssen alle Einzelheiten der Fällung beim Ausarbeiten einer Methode geklärt werden, denn die Beschaffenheit des Niederschlages, das ist seine genaue Zusammensetzung, Struktur, Löslichkeit, Neigung zur Peptisation (wenn klein- oder grobkörnig) usw. ist unter Umständen in hohem Grade (z. B. im Fall von $BaSO_4$) davon abhängig, wie schnell, unter welchen Konzentrationsverhältnissen, in welcher Reihenfolge usw. die Reagenzien zugefügt werden. Unsere physikalisch-chemischen Kenntnisse reichen noch bei weitem nicht aus, um die Beschaffenheit der Niederschläge voraussagen zu können, obwohl es bekannt ist, daß z. B. das Entstehen einer kolloidalen Lösung von $BaSO_4$ unter anderem an ein bestimmtes elektrokinetisches Potential gebunden ist (5).

Die erwähnten Verhältnisse haben wir an $BaSO_4$, $CaC_2O_4 . H_2O$- und AgCl-Niederschlägen untersucht. Als Ausgangspunkt dienten die Fällungsvorschriften von L. W. Winkler (3).

Versuche mit $BaSO_4$. Es wurden genau gewogene Anteile von reinem Kaliumsulfat bzw. Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung von bekannter Stärke aus 100 *ccm* Lösung in einem 200 *ccm*-Becherglas mittels einer in der Abb. 51 abgebildeten Tropfvorrichtung gefällt. Die benutzte

Schwefelsäure war eine aus einer von uns durch Destillation gereinigten Schwefelsäure bereitete und genau eingestellte 0,02 n-Lösung (6). Das Kaliumsulfat wurde durch Umkrystallisieren gereinigt, das Krystallmehl fein zerrieben und bei 150° scharf getrocknet.

Zuerst gelangten genau gemessene, etwa 10 *ccm* betragende Anteile der 0,02 n-Schwefelsäure, die mit destilliertem Wasser auf etwa 100 *ccm* ergänzt wurden, zur Fällung. Die Lösung, die ausschließlich Schwefelsäure enthielt, wurde in lebhaftem Kochen gehalten und durch tropfenweises Hinzufügen von 5%iger Bariumchlorid- bzw. Bariumacetatlösung im Überschuß (etwa 10 *ccm*) gefällt. Um den Siedeverzug zu vermeiden, haben wir nach L. W. Winkler ein Stück Reinnickelblech von etwa 4 *qmm* Größe in die Lösung gegeben. Der Niederschlag wurde nach 24 Stdn. in einem Sinterglaskelchtrichter G 3 gesammelt, mit je 25 *ccm* kaltem, dann heißem Wasser gewaschen, gut abgesaugt, endlich nach Behandlung mit 96%igem Alkohol mit einem kräftigen durchgesaugten Luftstrom getrocknet (7). Das Vorschalten einer mit gesättigter $CaCl_2$-Lösung beschickten Gaswaschflasche wurde diesmal als völlig überflüssig unterlassen. Es wurden mit der Schwefelsäure weitere Versuche ausgeführt, wobei reine Essigsäure, Salzsäure, Ammoniumacetat und Essigsäure, dann Kaliumchlorat, endlich reine Salpetersäure der Lösung zugegeben wurden. Alle diese Versuche sind in der Tabelle I (S. 396) zusammengefaßt worden. Es ist recht interessant, daß die gefundenen Werte der getrockneten $BaSO_4$-Niederschläge auf $\pm$ 0,00—0,04% bzw. auf — 0,21% mit den Sollwerten übereinstimmten, wenn reine Schwefelsäure tropfenweise mit Bariumchlorid- bzw. mit Bariumacetat-Lösung im Überschuß gefällt wurde. Die Anwesenheit von 10 *ccm* n-Essigsäure beeinflußte das Resultat nicht. Die Abweichung beträgt lediglich 0,3 *mg* (0,13%), was bei einer Einzelbestimmung nicht in Betracht gezogen werden kann. — Sind 1,5 *g* Ammoniumacetat und 10 *ccm* n-Essigsäure, oder in anderen Versuchen 1 *g* Kaliumchlorat oder 3 *ccm* oder 10 *ccm* n-Salzsäure zugegen, so fallen die gefundenen Werte um 0,68, 0,47, 0,51, 0,68%, also im Mittelwert um 0,57% zu niedrig aus, was allerdings mit dem von L. W. Winkler für das getrocknete Bariumsulfat vorgeschlagenen Korrektionsfaktor von 1,006 sehr gut übereinstimmt. Die in der Literatur bekannte störende Wirkung der Salpetersäure, welche die Sollwerte von $BaSO_4$ erhöht, kam auch in unseren Versuchen zur Geltung. So verursachte die Anwesenheit von 3 *ccm* n-Salpetersäure eine 0,39%ige, eine solche von 10 *ccm* n-Salpetersäure schon eine 1,97%ige Erhöhung der Sollwerte. Die Salpetersäure muß also vor der Sulfatbestimmung entfernt werden. — Ebenso wären aber auch die anderen Ionen zu entfernen, die wie oben gezeigt, durchschnittlich die Sollwerte um etwa 0,6% herabsetzen, was allerdings mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Es möge an dieser Stelle ergänzend erwähnt werden, daß die verschiedensten Kationen, wie $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ usw. nach den Ver-

suchen von L. W. Winkler (8) auch in relativ großen Mengen in gleichem Sinn und Umfang, wie in unseren Versuchen das Wasserstoff-, Ammonium- und Kalium-Ion, herabsetzend auf die Bariumsulfatsollwerte einwirken. Die dies beweisenden Versuche von L. W. Winkler wurden allerdings in Gegenwart von 1 *g* Ammoniumchlorid und 1 *ccm* n-Salzsäure ausgeführt.

Tabelle I.

Versuche mit $BaSO_4$ (Sulfatfällungen aus 0,02 n-Schwefelsäure).

Versuchs-Nummer	Einwage an H_2SO_4, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Zusätze	Fällungsmittel	Gewogen $BaSO_4$ *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
1	233,7	1,5 *g* Ammoniumacetat 10 *ccm* n-Essigsäure	Ba-Acetatlösung* in Überschuß (10 *ccm*)	232,1	— 1,6	— 0,68	Abscheidung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
2	,,	10 *ccm* n-Essigsäure	,,	233,4	— 0,3	— 0,13	
3	,,	1 *g* $KClO_3$	,,	232,6	— 1,1	— 0,47	
4	,,	3 *ccm* n-Salp.-Säure	,,	234,6	+ 0,9	+ 0,39	
5	,,	10 *ccm* n-Salp.-Säure	,,	238,3	+ 4,6	+ 1,97	
6	,,	3 *ccm* n-Salzsäure	,,	232,5	— 1,2	— 0,51	
7	,,	10 *ccm* n-Salzsäure	,,	232,1	— 1,6	— 0,68	
8	,,	—	,,	233,1	— 0,6	— 0,26	
9	,,	—	$BaCl_2$-Lösung in Überschuß (10 *ccm*)	233,6 233,7	— 0,1 ± 0	— 0,04 ± 0	
10	934,4 (in 400 *ccm*)	—	$BaCl_2$-Lösung in Überschuß (30 *ccm*)	936,4	+ 2,0	+ 0,21	

* 5 *g* krystallisiertes Bariumhydroxyd wurden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wurde mit überschüssigem Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde auf dem Wasserbad möglichst eingetrocknet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und wieder eingetrocknet, um die überschüssige Essigsäure zu vertreiben. Endlich wurde das Bariumacetat in Wasser auf 100 *ccm* gelöst.

Das auf die beschriebene Weise gefällte Bariumsulfat war grobkörnig und konnte leicht filtriert, gewaschen und getrocknet werden.

Um nun einen Einblick in den Mechanismus der $BaSO_4$-Fällung unter tropfenweisem Hinzufügen der $BaCl_2$-Lösung zu gewinnen, haben wir uns zu folgenden Versuchen entschlossen.

Es wurden genau gewogene Anteile von K_2SO_4, die etwa 500 *mg* $BaSO_4$ entsprachen, nach den Winklerschen Bestimmungsvorschriften in etwa

100 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 1 *g* Ammoniumchlorid und 1 *ccm* n-Salzsäure versetzt und in der Siedehitze (Reinnickelblechstück nicht vergessen!) durch tropfenweises Hinzufügen einer genau gemessenen Menge $BaCl_2$-Lösung genau bekannter Stärke „fraktioniert" gefällt. Es wurde also eine bekannte Menge $BaCl_2$-Lösung, die etwa 50 *mg* $BaSO_4$ entsprach, in die Tropfvorrichtung (Abb. 51, S. 394) genau einpipettiert und dann tropfenweise der K_2SO_4-Lösung zugefügt, worauf die Vorrichtung mit Wasser nachgespült wurde. Nach 24 Stdn. wurde der Niederschlag in einem Sinterglaskelchtrichter gesammelt, vorschriftsmäßig mit je 25 *ccm* kaltem und heißem Wasser gewaschen, dann, nach der Behandlung mit 96%igem Alkohol, mit einem kräftigen Luftstrom getrocknet und gewogen (1. Fraktion). Die sulfathaltige Mutterlauge wurde nun mit dem Waschwasser vereinigt und auf einem Wasserbad auf 100 *ccm* eingeengt. Aus dieser Lösung wurde nun eine zweite Fällung mit der gleichen Menge $BaCl_2$-Lösung auf die gleiche Weise vorgenommen, dann der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und gewogen (2. Fraktion). Die dritte Fällung wurde mit der doppelten Menge $BaCl_2$ vorgenommen (3. Fraktion). Nach dem Einengen nach der dritten Fällung wurde endlich der Rest der Sulfat-Ionen durch tropfenweises Hinzufügen von überschüssiger $BaCl_2$-Lösung bestimmt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde dieselbe „fraktionierte Fällung" mit denselben Mengen von K_2SO_4 bzw. $BaCl_2$ vorgenommen, doch mit dem Unterschied, daß die einzelnen Fraktionen nach 24 Stdn. ohne vorherige Entfernung des $BaSO_4$-Niederschlags gefällt wurden. Der gesamte Niederschlag wurde also erst am vierten Tag in einem Sinterglaskelchtrichter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Es wurden endlich noch Versuche mit der gleichen Menge Kaliumsulfat ohne fraktionierte Fällung, also durch kontinuierliches Fällen durchgeführt.

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuchsreihen sind in der Tabelle II (S. 398) zusammengefaßt.

Die Resultate sind ganz überraschend. Die einzelnen Fraktionen, d. h. die gefundenen $BaSO_4$-Mengen waren größer als die berechneten, ausgenommen die letzte Fraktion, wo nicht K_2SO_4, sondern $BaCl_2$ im Überschuß war. (In dieser letzten Fraktion war der Sollwert größer!) Die Sollwerte waren 49,7, 49,7, 95,5 und 306,4, zusammen 501,3 *mg* $BaSO_4$, die gefundenen dagegen 50,9, 50,9, 97,2 und 298,6, zusammen 497,6 *mg* bzw. 50,6, 50,6, 97,0 und 299,0, zusammen 497,2 *mg* $BaSO_4$. Betrachtet man nun die Summe der Fraktionen, so läßt sich ein Minderwert im Vergleich zum Sollwert von 0,74 bzw. 0,82% berechnen. In der zweiten Versuchsreihe, bei der die einzelnen $BaSO_4$-Fraktionen nicht gesondert zur Wägung gelangten, waren die gefundenen $BaSO_4$-Mengen 498,7 bzw. 499,1 *mg* anstatt 501,3 *mg*. Hier bestand also ein Unterschied von — 0,52

Tabelle II.

Versuche mit $BaSO_4$ (fraktionierte Fällungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an K_2SO_4, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Zusätze	Angewendete 5%ige $BaCl_2$-Lösung, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Art der Fällung	Gewogen $BaSO_4$ *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
1	501,3	1 *g* NH_4Cl + 1 *ccm* n-Salzsäure	49,7 49,7 95,5 im Überschuß	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages wurden einzeln gesammelt und gewogen.	1. 2. a) 50,9 50,6 a) 50,9 50,6 a) 97,2 97,0 b) 298,6 299,0 497,6 497,2	1. 2. + 1,2 + 0,9 + 1,2 + 0,9 + 1,7 + 1,5 — — — 3,7 — 4,1	1. 2. + 2,41 + 1,81 + 2,41 + 1,81 + 1,78 + 1,57 — — — 0,74 — 0,82	Abscheidung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
2	,,	,,	im Überschuß	Fraktioniert gefällt. Die $BaSO_4$-Anteile wurden gleichzeitig gesammelt und gewogen.	1. 2. — — — — — — 498,7 499,1	1. 2. — — — — — — — 2,6 — 2,2	1. 2. — — — — — — — 0,52 — 0,44	
3	501,3 501,3 501,3 501,3	,,	,,	nach L. W. Winkler	496,1 496,4 496,1 496,6	— 5,2 — 4,9 — 5,2 — 4,7	— 1,04 — 0,98 — 1,04 — 0,94	
4	489,6 489,6	,,	,,	,,	484,7 485,1	— 4,9 — 4,5	— 1,00 — 0,92	
5	272,5 401,9 503,8	,,	,,	,,	270,1 397,8 498,1	— 2,4 — 4,1 — 5,7	— 0,88 — 1,02 — 1,13	

bzw. — 0,44%. Der Mittelwert der Unterschiede von 0,63% steht wieder mit dem Winklerschen Korrektionsfaktor 1,006 im Einklang. Etwas größer sind die Unterschiede zwischen den gefundenen und den Sollwerten nach dem kontinuierlichen Hinzutropfen des Fällungsmittels ausgefallen. Hier war der Unterschied im Mittelwert 1,00%, der allerdings um 0,40% größer ist als der Winklersche von 0,60%.

Wir heben auch diesmal die grobkörnige Beschaffenheit der Niederschläge hervor, die in der Praxis der Gewichtsanalyse besonders geschätzt wird.

Um die günstigsten Fällungsverhältnisse erwägen zu können, haben wir Versuche ausgeführt, in denen eine bekannte Menge der K_2SO_4-Lösung tropfenweise in 100 *ccm* einer $BaCl_2$ in Überschuß enthaltenden, etwa 0,5%igen Lösung zugefügt wurde. Die 100 *ccm* etwa 0,5%ige $BaCl_2$-Lösung enthielten noch 1 *g* NH_4Cl und waren hinsichtlich Salzsäure 0.01 n. Die K_2SO_4-Lösung wurde in die Tropfvorrichtung (Abb. 51, S. 394) genau einpipettiert und wurde während des tropfenweisen Fällens nachgespült. Die „verkehrte" Fällung wurde auch in der Siedehitze vorgenommen (Reinnickelblechstück!). Auch diesmal sind Versuche sowohl „fraktioniert" (die einzelnen Fraktionen „getrennt" und „zusammen" auf dem Filter gesammelt und gewogen), als auch „kontinuierlich" gefällt durchgeführt. Das in diesen Versuchen erhaltene Bariumsulfat war feinpulverig, setzte sich sehr schwer ab und konnte nur auf einem Papierfilter (Schleicher & Schüll, Schwarzband Nr. 589) gesammelt werden. Dementsprechend mußte der Niederschlag in einem Trockenschrank bei 130° C während 2 Stdn. getrocknet werden. Das Abwägen des Niederschlages samt Papier erfolgte nach dem Zeitprinzip des Wägens nach L. W. Winkler (9) in geschlossenem Wägegläschen. Als Wägungszeit wurde allerdings 1 Stde. vorgesehen[1]). — Die Resultate finden sich in der Tabelle III (S. 400).

Es ist wohl beachtenswert, daß die gefundenen $BaSO_4$-Werte der einzelnen Fraktionen diesmal kleiner waren als die berechneten. Auch die Summe der Fraktionen wies einen Minderwert von 0,62 bzw. 0,56% gegenüber dem Sollwert auf. Wurden die einzelnen Fraktionen nicht gesondert, sondern auf einmal auf dem Filter gesammelt und gewogen, so waren die Resultate um 0,36 bzw. 0,30% höher als die berechneten

[1]) Das Filterpapier wurde naß in einen Trichter eingepaßt und in einem Trockenschrank während 2 Stdn. bei 130° C getrocknet. Nun wurde das Filterpapier mit Hilfe einer Pinzette in ein Wägegläschen mit angeschliffenem Glasdeckel gelegt und nach 1 Stde. gewogen. Man legte das Filterpapier nun wieder in den Trichter.

Nach dem Filtrieren und Auswaschen wurde das Filterpapier mit dem Niederschlag samt Glastrichter wieder in dem Trockenschrank bei 130° 2 Stdn. getrocknet und das Filterpapier samt Niederschlag im Wägegläschen nach 1 Stde. gewogen.

Tabelle III.

Versuche mit Bariumsulfat (fraktionierte „verkehrte" Fällungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an K_2SO_4, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Zusätze	Angewendete $BaCl_2$-Lösung, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Art der Fällung	Gewogen $BaSO_4$ *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
1	49,9 75,2 125,1 251,1 501,3	1 *g* NH_4Cl + 1 *ccm* n-Salzsäure	im Überschuß	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages einzeln gesammelt und gewogen.	1. 2. 48,7 48,7 74,3 74,6 124,4 124,3 250,8 250,9 498,2 498,5	1. 2. — 1,2 — 1,2 — 0,9 — 0,6 — 0,7 — 0,8 — 0,3 — 0,2 — 3,1 — 2,8	1. 2. — 2,42 — 2,41 — 1,80 — 0,80 — 0,56 — 0,64 — 0,12 — 0,08 — 0,62 — 0,56	Abscheidung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
2	„	„	„	Fraktioniert gefällt. Die $BaSO_4$-Anteile gleichzeitig gesammelt und gewogen.	1. 2. — — — — — — 503,1 502,8	1. 2. — — — — — — + 1,8 + 1,5	1. 2. — — — — — — + 0,36 + 0,30	
3	501,3 501,3	„	„	nach L. W. Winkler	501,4 501,5	+ 0,1 + 0,2	+ 0,02 + 0,04	

$BaSO_4$-Mengen. Bei der kontinuierlichen Fällung waren die erhaltenen Werte fast theoretisch. Der Unterschied betrug lediglich +0,02 bzw. +0,04%.

Wir haben auch den Fall untersucht, daß die Sulfatlösung und die äquivalente $BaCl_2$-Lösung aus zwei Tropfvorrichtungen tropfenweise in einem siedendheißen Medium zur Fällung gebracht worden sind. Am Ende wurde das Fällungsmittel im Überschuß der Lösung zugefügt. 100 *ccm* 1%ige Ammoniumchloridlösung, die 0,01 n hinsichtlich Salzsäure war, wurde in einem Becherglas von etwa 200 *ccm* Inhalt im Sieden gehalten (Reinnickelblechstück!). Die Sulfatlösung und die $BaCl_2$-Lösung wurden aus zwei Tropfvorrichtungen auf einmal der Lösung tropfenweise zugegeben. Nach dem Nachspülen der Sulfatlösung wurde noch ein Überschuß an $BaCl_2$ der niederschlaghaltigen Lösung tropfenweise zugesetzt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag setzte sich bald am Boden ab, war grobkörnig und ließ sich leicht in den Sinterglaskelchtrichter abfiltrieren. Die gefundenen Werte waren im Einklang mit dem Winklerschen Korrektionswert um 0,65% kleiner als die Sollwerte (Tabelle IV). In dieser Tabelle IV findet sich auch jener Versuch, in dem eine bekannte Menge Bariumchlorid mit wenig konz. Schwefelsäure abgeraucht und mit Wasser verdünnt zur Fällung gebracht wurde. Der feinpulverige Niederschlag wurde auf einem Papierfilter gesammelt, gewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen. Das Ergebnis war um 1,60% höher als der Sollwert.

Tabelle IV.

Versuche mit Bariumsulfat

(Fällungen aus extrem konzentrierten und verdünnten Lösungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an $BaCl_2 . 2 H_2O$, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Einwage an H_2SO_4 bzw. an K_2SO_4, ausgedrückt als $BaSO_4$ *mg*	Art der Fällung	Gewogen $BaSO_4$ *mg*	△ *mg*	△ %
1	481,4 481,4	Schwefelsäure im Überschuß	$BaCl_2$ wurde mit H_2SO_4 abgeraucht, dann wurde auf 100 *ccm* verdünnt	489.2 489,0	+ 7,8 + 7,6	+ 1,62 + 1,58
2	489,6 489,6 dann im Überschuß	489,6 489,6 K_2SO_4	$BaCl_2$ und K_2SO_4 in äquivalenter Menge auf einmal in eine siedend heiße Lösung (1 *g* $NH_4 . Cl$ und 1 *ccm* n-Salzsäure in 100 *ccm*) geträufelt	486,3 486,5	— 3,3 — 3,1	— 0,67 0,63

Die nach den verschiedenen Fällungsmethoden erhaltenen und bei Zimmertemperatur bzw. bei 130° getrockneten $BaSO_4$-Niederschläge wurden aber noch weiter untersucht.

Genau eingewogene Anteile der Niederschläge wurden in je 100 *ccm* Filtrat von genau nach der Winklerschen Vorschrift gefälltem Bariumsulfat[1]) in einem Becherglas von 200 *ccm* Inhalt, mit einem Uhrglas bedeckt, auf einem Wasserbad 12 Stdn. lang bei 100° C gehalten, wobei das verdampfende Wasser zeitweise ergänzt wurde. Einige Niederschläge wurden auch auf die gleiche Weise, aber mit reinem Wasser behandelt. 24 Stdn. nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag wieder in einem Sinterglaskelchtrichter bzw. wenn nötig auf einem Papierfilter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Wie aus der Tabelle V ersichtlich, haben die Niederschläge nach dieser Behandlung im allgemeinen an Gewicht verloren. Nur das Gewicht von aus reiner Schwefelsäure gefälltem Bariumsulfat blieb, mit der Mutterlauge behandelt, unverändert. Der Gewichtsverlust desselben Niederschlages entsprach nach Behandeln mit reinem Wasser etwa der Löslichkeit des Bariumsulfats. Der Gewichtsverlust war übrigens bei dem

Tabelle V.

Versuche mit Bariumsulfat.

(Digerieren des Niederschlages mit reinem Wasser bzw. mit seiner Mutterlauge.)

Versuchs-Nummer	Untersucht wurde der $BaSO_4$-Niederschlag aus Tabelle *	Gewogen $BaSO_4$ vor und nach dem Digerieren mit der Mutterlauge vor *mg*	Gewogen $BaSO_4$ vor und nach dem Digerieren mit der Mutterlauge nach *mg*	Gewogen $BaSO_4$ vor und nach dem Digerieren mit reinem Wasser vor *mg*	Gewogen $BaSO_4$ vor und nach dem Digerieren mit reinem Wasser nach *mg*	△ *mg*	△ %	Mittelwert %	Anmerkung
1	II — 1a	84,3	82,5	—	—	— 1,8	— 2,13	— 1,67	* Das untersuchte Bariumsulfat stammt aus den mit römischen (Tabelle) bzw. arabischen (Versuch) Ziffern bezeichneten Versuchen.
		82,9	81,9			— 1,0	— 1,21		
2	II — 2	99,9	98,7	—	—	— 1,2	— 1,20	— 1,32	
		103,3	101,8			— 1,5	— 1,44		
3	III — 2	117,0	114,8	—	—	— 2,2	— 1,89	— 1,13	
		111,0	110,6			— 0,4	— 0,36		
4	II — 3	206,5	205,5	—	—	— 1,5	— 0,72	— 0,63	
		199,7	198,6			— 1,1	— 0,54		
5	I — 10	100,3	100,3	—	—	± 0	± 0	± 0	
		202,4	202,4			± 0	± 0		
6	„	—	—	104,5	104,3	— 0,2	— 0,19	— 0,20	
				200,1	199,7	— 0,4	— 0,20		
7	II — 3	—	—	302,2	301,8	— 0,4	— 0,13	— 0,22	
				318,4	317,4	— 1,0	— 0,31		

[1]) Das Filtrat enthielt also 1 *g* Ammoniumchlorid, etwa 0,5 *g* $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und war bezüglich Salzsäure 0,01 n bzw. an Bariumsulfat gesättigt.

Bariumsulfat am kleinsten [0,63%[1])], das streng nach der Fällungsvorschrift von Winkler erhalten wurde. Die größte Abweichung (— 1,67%) zeigte dagegen das „fraktioniert" gefällte Bariumsulfat, und zwar jener Anteil des Niederschlages, der aus den ersten drei Fraktionen stammte, wo also noch die Sulfat-Ionen bei der Fällung im Überschuß vorhanden waren.

In der Tabelle VI sind die Glühverluste der verschiedenen $BaSO_4$-Niederschläge zusammengestellt worden.

Tabelle VI.

Versuche mit Bariumsulfat (Glühverluste).

Versuchs-Nummer	Untersucht wurde der $BaSO_4$-Niederschlag aus Tabelle *	Gewicht des Bariumsulfats vor und nach dem Glühen		△		In den beim Glühen entweichenden Dämpfen wurde nachgewiesen		Anmerkung
		vor	nach					
		mg	mg	mg	%	Cl'	SO_4''	
1	I — 1	232,1	230,4	— 1,7	— 0,73	—	+	
2	I — 2	233,4	232,6	— 0,8	— 0,34	—	+	
3	I — 3	232,6	230,6	— 2,0	— 0,86	+	+	
4	I — 5	238,3	236,0	— 2,3	— 0,96	—	+	
5	I — 7	232,1	231,7	— 0,4	— 0,17	+	+	
6	I — 8	233,1	232,1	— 1,0	— 0,43	—	+	
7	I — 9	267,2	266,4	— 0,8	— 0,30	+	+	
8	I — 10	106,1	105,7	— 0,4	— 0,38			
		200,1	199,5	— 0,6	— 0,30			
9	II — 1	175,1	172,8	— 2,3	— 1,31	+	+	
10	II — 2	485,3	480,8	— 4,5	— 0,93	+	+	
11	II — 3	494,4	489,9	— 4,5	— 0,91	+	+	
12	III — 1	492,3	483,4	— 8,9	— 1,81	+	+	
13	III — 2	217,6	214,7	— 2,9	— 1,34	+	+	
14	III — 3	484,8	478,6	— 6,2	— 1,28	+	+	
15	IV — 1	496,5	482,0	— 14,5	— 2,92	+	+	
16	IV — 2	309,9	307,4	— 1,6	— 0,52	+	+	
17	V — 5	89,1	88,7	— 0,4	— 0,45			
		190,5	189,8	— 0,7	— 0,36			
18	V — 6	82,5	82,1	— 0,4	— 0,48			
		186,0	185,2	— 0,7	— 0,43			
19	V — 7	285,1	283,3	— 1,8	— 0,63			
		304,8	302,8	— 2,0	— 0,65			

* Das untersuchte Bariumsulfat stammt aus den mit römischen (Tabelle) bzw. arabischen (Versuch) Ziffern bezeichneten Versuchen.

[1]) In reinem Wasser nur 0,22%!

Genau gewogene Anteile der bei Zimmertemperatur bzw. bei 130° getrockneten Niederschläge wurden in einem Platinschiffchen in einer von L. W. Winkler (10) beschriebenen Rohrvorrichtung geglüht. Das Glühen wurde unter Durchleiten eines mäßigen Luftstromes so vorgenommen, daß die entweichenden Gase und Dämpfe in Wasser aufgefangen werden konnten. Das aus dem Glührohr herausgenommene Platinschiffchen wurde endlich bis zur Gewichtskonstanz geglüht. In dem zum Auffangen der Gase und Dämpfe dienenden Wasser konnte Schwefelsäure fast immer nachgewiesen werden. Wir bemerken gleich, daß das Entweichen von Salzsäure zuerst von G. A. Hulett und L. H. Duschak (11), das von Schwefelsäuredämpfen dagegen zuerst von L. W. Winkler (10) aus den $BaSO_4$-Niederschlägen nachgewiesen worden ist. Den größten Glühverlust (2,92%) zeigte ein Niederschlag, der so hergestellt war, daß man Bariumchlorid mit Schwefelsäure abrauchte und das nach dem Verdünnen ausgefallene Bariumsulfat auf einem Papierfilter sammelte, endlich nach Auswaschen bei 130° trocknete. Am wenigsten verlor an Gewicht das aus reiner Schwefelsäure ohne Ammoniumchlorid- und Salzsäurezusatz (0,30% und 0,43%) bzw. mit einem Zusatz von 10 *ccm* n-Essigsäure (0,34%) und 10 *ccm* n-Salzsäure (0,17%) durch $BaCl_2$ bzw. $Ba(OOC \cdot CH_3)_2$-Lösung gefällte und bei Zimmertemperatur getrocknete Bariumsulfat. Der durch gleichzeitiges Hinzutropfen der Sulfat- bzw. Bariumlösung erhaltene Niederschlag zeigte einen Glühverlust von 0,52%. Es ist beachtenswert, daß der nach der Winklerschen Fällungsvorschrift erhaltene und der „fraktioniert" gefällte, aber auf einmal auf dem Filter gesammelte Niederschlag praktisch den gleichen Glühverlust von 0,91% bzw. 0,93% aufweisen, während der aus den ersten 3 Fraktionen bestehende Niederschlag beim Glühen 1,31% seines ursprünglichen Gewichtes verloren hat. Bei der „verkehrten Fällung" haben wir dieselbe Erscheinung beobachtet: Glühverluste bei der kontinuierlichen und „fraktionierten nicht getrennten" Fällung 1,28% bzw. 1,34%; Glühverlust der ersten 3 Fraktionen 1,81%.

Prof. W. Böttger hat in einer Privatmitteilung die Frage aufgeworfen, welchen Einfluß die große Menge und die hohe Konzentration des Sulfat-Ions auf das Winklersche Verfahren ausüben, bzw. ob eine größere Menge von $BaSO_4$ auf die von uns empfohlene Weise sich bei Zimmertemperatur zur Gewichtskonstanz bringen läßt. Es wurde festgestellt, daß der aus etwa 100 *ccm* Lösung nach der Winklerschen Vorschrift gefällte, etwa 2 *g* betragende $BaSO_4$-Niederschlag unfiltrierbar ist. Wurde aber dieselbe Menge $BaSO_4$ aus 400 *ccm* Lösung, die in bezug auf NH_4Cl und Salzsäure die vorgeschriebene Konzentration (1%ig bzw. 0,01 n) aufwies, gefällt, so konnten die 2 *g* Bariumsulfat ohne Schwierigkeiten abfiltriert, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Die Differenz zwischen dem gefundenen (2,0010 *g*) und dem Sollwert

(2,0133 *g*) betrug 0,6%. Auch diese Differenz spricht für die Brauchbarkeit des Winklerschen Verbesserungsfaktors 1,006.

Auf Grund unserer verschiedenartig durchgeführten Fällungsversuche kann folgendes gesagt werden: Der Niederschlag, der durch Fällung von Sulfat-Ionen mittels Barium-Ionen bzw. durch Fällung von Barium-Ionen mittels Sulfat-Ionen erhalten wird, entspricht nicht 100%ig der Formel $BaSO_4$. Dies beweisen die Glühverluste. In jedem Glühversuch konnten SO_3-Dämpfe festgestellt werden. Bemerkenswerte Beweise bringen auch die Winklerschen Versuche (10), in denen auch zahlenmäßige Werte angegeben werden, obwohl diese keinen quantitativen Charakter besitzen. Die Formel $BaSO_4$ wird noch angenähert erreicht, wenn keine Kationen außer Wasserstoff-Ionen bei der Fällung von Sulfat-Ionen vorhanden sind. Ebenso läuft die durch die Gleichung

$$SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = BaSO_4$$

veranschaulichte Reaktion nur dann beinahe quantitativ und eindeutig ab, wenn reine Schwefelsäure, d. h. wenn Sulfat-Ionen in Gegenwart von Wasserstoff-Ionen in äquivalenter Menge mittels Barium-Ionen gefällt werden. Der so erhaltene Niederschlag erleidet beim Glühen einen Verlust von lediglich 0,30%. Sind mehr Wasserstoff-Ionen bzw. andere Kationen und Anionen vorhanden, so laufen auch andere Reaktionen in bemerkbarem Maß ab. Als Beweise gelten die erhaltenen Unterwerte, die beim Glühen der getrockneten Niederschläge nur noch deutlicher hervortreten (Glühverlust 0,73—1,81%). Die Ursache der Unterwerte liegt wahrscheinlich in der Bildung von Komplex- und Doppelsalzen, unter denen sich auch wasserlösliche befinden. Dies kann dadurch als bewiesen betrachtet werden, daß die getrockneten Niederschläge, die in den ursprünglichen Mutterlaugen (Filtraten) längere Zeit bei etwa 100°C digeriert werden, ausnahmslos an Gewicht verloren haben. In dem „Bariumsulfatniederschlag" scheint die Hydrogensulfatkomponente eine besondere Rolle zu spielen. Alle bei unseren Versuchen beobachteten Unstimmigkeiten verminderten das Gewicht, lediglich bei der Bestimmung in Gegenwart von Nitraten wurden Überwerte beobachtet.

War der Niederschlag bei Zimmertemperatur oder bei 130° C getrocknet, so blieb der Unterschied zwischen den gefundenen und den Sollwerten durchschnittlich unter — 1%[1]). Wendet man also den Winklerschen Korrektionsfaktor 1,006 an, so bleibt der Fehler der Sulfatbestimmung unter — 0,5%, vorausgesetzt, daß man die Fällungsvorschrift von L. W. Winkler streng befolgt. Unsere Versuche sprechen für ihre Zweckmäßigkeit. Die praktische Bedeutung der Winklerschen

[1]) Die Befunde, bei denen die erhaltenen Werte um etwa 1% niedriger als die Sollwerte ausgefallen sind, stehen mit dem Winklerschen Korrektionsfaktor 1,006 nicht im Widerspruch. Unter den Winklerschen Versuchen findet man Angaben, die Unterwerte von mehr als 0,8% aufweisen.

Fällungsvorschrift besteht eben darin, daß sie durch die Verwendung von 1% Ammoniumchlorid und der vorgeschriebenen Menge Salzsäure (1 bis 5 *ccm* n-Salzsäure für 100 *ccm* Reaktionsgemisch) die grobkörnige Beschaffenheit, somit die leichte Filtrierbarkeit, dann die Zusammensetzung des Niederschlages auch in Gegenwart einer großen Anzahl verschiedener Fremd-Ionen auf — 0,5% sichert.

Versuche mit $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Die zu diesen Versuchen verwendete Calciumchloridlösung wurde aus krystallisiertem „Calciumchlorid zur Analyse mit Garantieschein" hergestellt. Der genaue Gehalt der Lösung wurde durch die gravimetrische Bestimmung ihres Chlorgehaltes ermittelt. Die Stärke der zur Fällung dienenden Ammoniumoxalatlösung wurde durch permanganatometrische Titration bestimmt. Wir haben aus den geprüften, genau bekannten Lösungen nach verschiedenen Vorschriften $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ gefällt und die gefundenen Werte mit den Sollwerten verglichen.

Wurde die Fällung streng nach der Winklerschen Vorschrift durchgeführt (3 *g* NH_4Cl und 10 *ccm* n-Essigsäure in 100 *ccm* Lösung, Fällung in der Siedehitze durch tropfenweises Hinzufügen von überschüssiger — in unserem Fall 30 *ccm* — 2,5%iger $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$-Lösung, so waren die gefundenen Werte um 0,28 bzw. 0,30% niedriger als die Sollwerte. Auch in diesen wie auch in den folgenden Versuchen wurde die in der Abb. 51 (S. 394) abgebildete Tropfvorrichtung sowie ein Reinnickelblechstück von etwa 4 *qmm* zugegeben, um regelmäßiges Sieden zu bewirken. Ganz merkwürdig sind die „fraktionierten" Fällungen ausgefallen, bei denen also die genau eingewogenen $CaCl_2$-Lösungen nach Zugabe von 3 *g* NH_4Cl und 10 *ccm* n-Essigsäure auf 100 *ccm* ergänzt in der Siedehitze mit bestimmten Anteilen des Fällungsmittels von genau bekannter Stärke „fraktioniert" gefällt wurden. Das Fällungsmittel wurde nachgespült; dann wurden die einzelnen Fraktionen nach 24 Stdn. in einem Sinterglas-Kelchtrichter G 3 gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Wir möchten noch hinzufügen, daß das Filtrat und das Waschwasser in einer Menge von 50 *ccm* getrennt aufgefangen und vor der nächsten Fällung so eingeengt wurden, daß beide zusammen nach dem Zusammengießen nicht mehr als 100 *ccm* ausmachten. Erst jetzt wurde die nächste Fällung vorgenommen. Die Gewichte der ersten drei Fraktionen waren der Reihe nach 50,4, 77,6, 128,3, zusammen 256,3 *mg* bzw. 50,3, 77,3, 128,1, zusammen 255,7 *mg*, während die Sollwerte 51,6, 77,8, 129,5, zusammen 258,9 *mg* betrugen. Der Unterschied beträgt also — 1,00 bzw. — 1,24%. Die letzte Fraktion, in der das Fällungsmittel schon im Überschuß vorhanden war, wies aber mit den Werten 252,5 bzw. 252,8 *mg* im Vergleich zu dem Sollwert 247,8 einen Mehrwert auf. Vergleicht man nun die Summe der Fraktionen mit dem theoretischen Wert, so ist ein Mehrwert von 0,42% bzw. 0,36% festzustellen. In einer anderen Versuchsreihe, in

der die Fällung von $CaCl_2 . H_2O$ auch fraktioniert vorgenommen wurde, die einzelnen Fraktionen aber zusammen, und zwar erst nach 4 Tagen in dem Sinterglas-Kelchtrichter G 3 gesammelt und bestimmt wurden, zeigte sich ein Minderwert um 0,28 bzw. 0,35%. Alle Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle VII (S. 408) zusammengestellt.

Die „verkehrte Fällung" erbrachte folgende Ergebnisse (Tabelle VIII, S. 409). Nach der „kontinuierlichen Fällung" war die Differenz zwischen den gefundenen und den Sollwerten — 0,63 bzw. — 0,99%. Bei der „fraktionierten" Fällung fielen die Werte der einzelnen Fraktionen niedriger aus als berechnet, so daß auch die Summe der Fraktionen einen Minderwert von 1,03 bzw. 1,05% aufweist. Die „fraktionierte" Fällung bei der die Fraktionen auf einmal zur Bestimmung gelangten, lieferte dagegen einen Mehrwert von 0,47 bzw. 0,34%. Bei diesen „verkehrten" Versuchsreihen wurde das im Überschuß vorhandene Ammoniumoxalat $[(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O]$ in 100 *ccm* Wasser gelöst, mit 3 *g* NH_4Cl und 10 *ccm* n-Essigsäure versetzt und das Reaktionsgemenge lebhaft gekocht (Reinnickelblechstück!). Die genau gemessenen Anteile der zu bestimmenden $CaCl_2$-Lösung wurden tropfenweise dem Fällungsmittel zugegeben[1]). Die bei diesen Versuchen erhaltenen Niederschläge waren sehr feinkörnig, so daß diese nur auf gehärteten Filtern gesammelt werden konnten. Das Austrocknen bei 100° C, dann das Abwägen erfolgte unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wie sie beim Bariumsulfat beschrieben worden sind.

Es wurden endlich auch diesmal Versuche ausgeführt, bei denen die Calciumchloridlösung und das Fällungsmittel in äquivalenter Menge aus zwei Tropfvorrichtungen gleichzeitig zu einer siedend heißen, etwa 100 *ccm* betragenden Lösung von 3 *g* NH_4Cl und 10 *ccm* n-Essigsäure tropfenweise zugegeben wurden. Nach der Fällung wurde die genau einpipettierte Calciumchloridlösung nachgespült und das Fällungsmittel im Überschuß zutropfen gelassen. Die Differenz zwischen den gefundenen Zahlen und den Sollwerten betrug diesmal — 0,49 bzw. — 0,43%. Der Niederschlag war diesmal feinkörniger, aber doch recht gut filtrierbar (Tabelle IX, S. 410).

Die in den besprochenen Versuchen erhaltenen $CaC_2O_4 . H_2O$-Niederschläge wurden nun — ähnlich wie bei den $BaSO_4$-Niederschlägen — in einer von einem nach L. W. Winkler gefällten $CaC_2O_4 . H_2O$-Niederschlag abfiltrierten Mutterlauge (Filtrat), die also 3 *g* NH_4Cl bzw. 10 *ccm* n-Essigsäure enthielt und hinsichtlich $CaC_2O_4 . H_2O$ als gesättigt betrachtet werden konnte, 12 Stdn. lang bei 100° digeriert (das verdampfte Wasser wurde natürlich zeitweise ersetzt), dann in einen Sinterglas-Kelchtrichter bzw. auf einem Papierfilter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

[1]) Das Einengen des Filtrats und des Waschwassers wurde ähnlich wie bei der Versuchsreihe in Tabelle VII (S. 408) ausgeführt.

Tabelle VII.

Versuche mit Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) (fraktionierte Fällungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an $CaCl_2 . 6\,H_2O$, ausgedrückt als $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	Zusätze	Angewendete $(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$-Lösung, ausgedrückt als $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	Art der Fällung	Gewogen $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*		Δ *mg*		Δ %		Anmerkung
					1.	2.	1.	2.	1.	2.	
1	506,7	3 *g* NH_4Cl + 10 *ccm* n-Essigsäure	51,6 77,8 129,5 im Überschuß	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages einzeln gesammelt und gewogen.	a) 50,4	50,3	— 1,2	— 1,3	— 2,33	— 2,54	Fällung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
					77,6	77,3	— 0,2	— 0,5	— 0,26	— 0,64	
					128,3	128,1	— 1,2	— 1,4	— 0,93	— 1,08	
					b) 252,5	252,8	—	—	—	—	
					508,8	508,5	+ 2,1	+ 1,8	+ 0,42	+ 0,36	
2	„	„	„	Fraktioniert gefällt. Die $CaC_2O_4 . H_2O$-Anteile zusammen gesammelt und gewogen.	—	—	—	—	—	—	
					—	—	—	—	—	—	
					—	—	—	—	—	—	
					505,3	504,9	— 1,4	— 1,8	— 0,28	— 0,35	
3	„	„	im Überschuß	nach L. W. Winkler	505,3		— 1,4		— 0,28		
					505,2		— 1,5		— 0,30		
					505,3		— 1,4		— 0,28		
					505,2		— 1,5		— 0,30		

Tabelle VIII.

Versuche mit Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) (fraktionierte „verkehrte" Fällungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an $CaCl_2 . 6 H_2O$, ausgedrückt als $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	Zusätze	Das Fällungsmittel [2,5%ige $(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$-Lösung] wurde angewendet	Art der Fällung	Gewogen $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
					1. 2.	1. 2.	1. 2.	
1	50,4 76,0 126,5 253,8 506,7	3 *g* NH_4Cl + 10 *ccm* n-Essigsäure	im Überschuß	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages wurden einzeln gesammelt und gewogen.	48,7 49,4 74,4 73,5 124,0 125,4 254,4 253,1 501,5 501,4	— 1,7 — 1,0 — 1,6 — 2,5 — 2,5 — 1,1 + 0,6 — 0,7 — 5,2 — 5,3	— 3,37 — 1,98 — 2,10 — 3,29 — 1,98 — 0,87 + 0,24 — 0,28 — 1,03 — 1,05	Fällung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
2	„	„	„	Fraktioniert gefällt. Die $CaC_2O_4 . H_2O$-Anteile wurden zusammen gesammelt und gewogen.	— — — — — — 509,1 508,4	— — — — — — + 2,4 + 1,7	— — — — — — + 0,47 + 0,34	
3	506,7 506,7	„	„	nach L. W. Winkler	503,5 501,7	— 3,2 — 5,0	— 0,63 — 0,99	

Tabelle IX.

Versuche mit Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$)

(Fällung aus extrem verdünnter Lösung).

Versuchs-Nummer	Angewendet $(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$, ausgedrückt als $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	Einwage an $CaCl_2 . 6\,H_2O$, ausgedrückt als $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	Art der Fällung	Gewogen $CaC_2O_4 . H_2O$ *mg*	Δ *mg*	Δ %
1	506,7	506,7	Die $(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$- und $CaCl_2 . 6\,H_2O$-Lösungen wurden in äquivalenter Menge gleichzeitig zu der siedend heißen Lösung (3 *g* NH_4Cl und 10 *ccm* n-Essigsäure in 100 *ccm*) geträufelt.	504,2	— 2,5	— 0,49
	506,7 dann im Überschuß	506,7		504,5	— 2,2	— 0,43

Die Niederschläge haben alle an Gewicht verloren. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Tabelle X zusammengefaßt.

Tabelle X.

Versuche mit Calciumoxalat ($CaC_2O_4\,H_2O$)

(Digerieren des Niederschlages mit seiner Mutterlauge).

Versuchs-Nummer	Untersucht wurde der $CaC_2O_4 . H_2O$-Niederschlag aus Tabelle *	Gewicht der $CaC_2O_4 . H_2O$-Niederschläge vor und nach dem Digerieren. vor *mg*	nach *mg*	Δ *mg*	Δ %	Anmerkung
1	VII — 1a	86,3	85,4	— 0,9	— 1,04	* Das untersuchte Calciumoxalat stammte aus den mit römischen (Tabelle) und arabischen Ziffern (Versuchsnummer) bezeichneten Versuchen.
		86,4	86,4	± 0	± 0	
2	VII 2	157,0	156,7	— 0,3	— 0,19	
		148,3	147,3	— 1,0	— 0,67	
3	VIII — 2	148,3	146,9	1,4	0,94	
		156,4	155,5	— 0,9	— 0,58	
4	VII — 3	153,0	152,3	— 0,7	— 0,46	
		153,6	152,5	— 1,1	— 0,72	

Die Zusammensetzung der Niederschläge wurde endlich permanganatometrisch kontrolliert. Sie entsprachen der Formel $CaC_2O_4 . H_2O$ innerhalb der Versuchsfehlergrenzen (Tabelle XI, S. 411). Allerdings waren die Einwagen in einigen Versuchen etwas zu klein, als daß man auf eine Unstimmigkeit mit der Formel sicher hätte schließen können (Versuchsnummer 1, 2, Tabelle XI, S. 411).

Es soll endlich nicht unerwähnt bleiben, daß wir in einer Versuchsreihe, die genau nach der Winklerschen Fällungsvorschrift durchgeführt wurde, 497,5, 496,9 und 497,5 *mg* $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, anstatt des Sollwertes von 494,8 *mg* gewogen haben, was einem Überwert von rund 0,5% entspricht. Es ist recht interessant, daß Winkler in seiner ersten Calciumabhandlung (12) für den $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Niederschlag von 400 *mg* als Korrektionswert — 2 *mg* angibt. Erst später hat er diesen Wert durch andere Zahlen ersetzt, und zwar durch — 0,1 *mg* für 400 *mg* Niederschlag, getrocknet bei 100° C in einem Trockenschrank, und — 1,2 *mg* für den Niederschlag von 400 *mg*, getrocknet bei Zimmertemperatur.

Tabelle XI.

Versuche mit Calciumoxalat ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$)
(Titrimetrische Bestimmung der Niederschläge).

Versuchs-Nummer	Untersucht wurde der $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Niederschlag aus Tabelle *	Einwage an $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ *mg*	Verbraucht wurde 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Gefunden $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ *mg*	Δ *mg*	Δ %	Mittelwert %	Anmerkung
1	VII — 1a	49,3	6,71	49,0	— 0,3	— 0,61	— 0,61	
2	VII — 1b	50,1	6,83	49,9	0,2	0,40	— 0,40	
		51,9	7,08	51,7	— 0,2	— 0,39		
3	VII 2	133,1	18,24	133,2	0,1	0,07	0,08	
		127,8	17,51	127,9	+ 0,1	+ 0,08		
4	VII — 3	135,0	18,43	134,6	— 0,4	— 0,29		
		124,4	17,03	124,4	± 0	± 0		
		120,7	16,50	120,5	— 0,2	— 0,16	— 0,06	
		130,1	17,83	130,3	+ 0,2	+ 0,15		
		123,1	16,85	123,1	± 0	± 0		
5	VIII 1	125,3	17,16	125,4	0,1	0,08	+ 0,08	
		130,1	17,82	130,2	+ 0,1	+ 0,07		
6	VIII 2	122,8	16,76	122,4	0,4	0,33	— 0,32	
		132,8	18,12	132,4	— 0,4	— 0,30		
7	VIII 3	136,6	18,68	136,5	0,1	0,07	+ 0,04	
		132,6	18,18	132,8	+ 0,2	+ 0,15		
8	IX — 1	132,1	18,06	131,9	— 0,2	— 0,15		
		130,3	17,85	130,4	+ 0,1	+ 0,08	+ 0,08	
		126,0	17,30	126,4	+ 0,4	+ 0,32		

* Die untersuchten $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Niederschläge stammen aus den mit römischen (Tabelle) und arabischen Ziffern (Versuchsnummer) bezeichneten Versuchen.

Die Ergebnisse der Calciumoxalatfällung lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Die nach den verschiedenen Fällungsvorschriften erhaltenen Niederschläge entsprechen der Formel $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ mit sehr guter Annäherung.

Die manchmal beträchtlichen Gewichtsunterschiede bei der fraktionierten Fällung finden ihre Erklärung in der Annahme, daß wasserlösliche Doppel- bzw. Komplexsalze existieren, deren Menge von den Konzentrationsverhältnissen der Reagenzien usw. abhängig ist. Diese Erscheinung kann auch als die Ursache dafür betrachtet werden, warum die Winklerschen Korrektionswerte nicht proportional mit dem Gewicht des Niederschlages verlaufen. Die Abnahme der Gewichte der Niederschläge beim Digerieren mit der Mutterlauge bei 100° C weisen ebenso wie beim Bariumsulfat darauf hin, daß das Gleichgewicht zwischen dem Niederschlag und seiner Mutterlauge sich mit der Temperatur ändert. Die Genauigkeit der Bestimmung des Calciums als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ beträgt $\pm 0{,}5\%$. Demgemäß ist eine Korrektion der gefundenen Werte als überflüssig und unsicher zu bezeichnen.

Versuche mit AgCl. Die zu diesen Versuchen gebrauchte 0,1 n- bzw. 5%ige Silbernitratlösung wurde aus umkrystallisiertem Silbernitrat pro anal. durch direktes Abwägen des bei 110° getrockneten Salzes hergestellt. Als Chloridlösung verwendeten wir eine aus destillierter Säure hergestellte 0,1 n-Salzsäure mit dem Faktor 1,000. [Über die Herstellung beider Lösungen verweisen wir auf die von E. Schulek und F. Szeghö angegebenen Vorschriften (6)].

Auch diesmal wurden Versuche streng nach der Winklerschen Vorschrift ausgeführt. Die genau eingewogene Menge Salzsäure — etwa 700 *mg* AgCl entsprechend — wurde mit 5 *ccm* n-Salpetersäure versetzt, dann auf etwa 100 *ccm* ergänzt. Zur Fällung fügte man nun etwa 25 *ccm* 5%ige Silbernitratlösung in dünnem Strahl der Flüssigkeit zu. Nach einstündigem Stehen im Dunkeln wurde die niederschlaghaltige Lösung bis zum Sieden erhitzt und wieder ins Dunkle gestellt. Nach 24 Stdn. wurde der aus AgCl bestehende Niederschlag in einem Sinterglas-Kelchtrichter G 3 gesammelt, mit 50 *ccm* Wasser, das mit 2 Tropfen 50%iger Salpetersäure angesäuert war, und dann mit 50 *ccm* Wasser, das mit 5 Tropfen Eisessig angesäuert war, gewaschen; sodann wurde er nach Behandeln mit Alkohol bei Zimmertemperatur mit einem kräftigen Luftstrom getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Werte waren mit dem Sollwert identisch (Tabelle XII, S. 413, Versuchsnummer 3). Nun wurden Versuche mit „fraktionierter" Fällung durchgeführt. Die bekannte Menge Salzsäure — etwa 700 *mg* AgCl entsprechend — wurde mit 5 *ccm* n-Salpetersäure versetzt, auf etwa 100 *ccm* ergänzt und bis zum Sieden erhitzt bzw. in ruhigem Sieden gehalten. Eine genau bekannte Menge $AgNO_3$-Lösung wurde nun tropfenweise aus der Tropfvorrichtung (Abb. 51, S. 394) der Lösung zugefügt, dann die Tropfvorrichtung nachgespült. Am nächsten Tag wurde der im Dunkeln aufbewahrte Niederschlag in einem Sinterglas-Kelchtrichter G 3 gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen (Fraktion 1). Auch hier erschien es zweckmäßig, das Filtrat und das

Tabelle XII.

Versuche mit AgCl (fraktionierte Fällungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an HCl, ausgedrückt als AgCl *mg*	Zusätze	Angewendete $AgNO_3$-Lösg., ausgedrückt als AgCl *mg*	Art der Fällung	Gewogen Ag *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
1	717,0	5 *ccm* n-HNO_3	71,4 143,4 143,4 im Überschuß	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages wurden einzeln gesammelt und gewogen.	1. 2. a) 71,5 71,4 a) 143,3 143,5 a) 143,3 143,3 b) 358,7 358,9 716,8 717,1	1. 2. + 0,1 ± 0 — 0,1 + 0,1 — 0,1 — 0,1 — — — 0,2 + 0,1	1, 2, + 0,14 ± 0 — 0,07 — 0,07 — 0,07 — 0,07 — — — 0,03 + 0,01	Fällung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
2	„	„	„	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages wurden zusammen gesammelt und gewogen.	1. 2. — — — — — — 716,7 716,8	1. 2. — — — — — — — 0,3 — 0,2	1. 2. — — — — — — — 0,04 — 0,03	
3	„	„	im Überschuß	nach L. W. Winkler	717,1 716,8	+ 0,1 — 0,2	+ 0,01 — 0,03	

Tabelle XIII.

Versuche mit AgCl (fraktionierte „verkehrte" Fällungen).

Versuchs-Nummer	Einwage an HCl, ausgedrückt als AgCl *mg*	Zusätze	Angewendete $AgNO_3$-Lösung, ausgedrückt als AgCl *mg*	Art der Fällung	Gewogen AgCl *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
1	71,5 143,5 143,5 im Überschuß	5 *ccm* n-HNO_3	715,7	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages wurden einzeln gesammelt und gewogen.	1. 2. 71,3 71,3 143,8 143,6 143,6 143,8 356,8 356,5 715,5 715,2	1. 2. — 0,2 — 0,2 + 0,3 + 0,1 + 0,1 + 0,3 — — — 0,2 — 0,5	1. 2. — 0,28 — 0,28 + 0,21 + 0,07 + 0,07 + 0,21 — — — 0,03 — 0,07	Fällung aus 100 *ccm* siedend heißer Lösung nach L. W. Winkler.
2	„	„	„	Fraktioniert gefällt. Die Anteile des Niederschlages wurden zusammen gesammelt und gewogen.	1. 2. — — — — — — 715,5 715,9	1. 2. — — — — — — — 0,2 + 0,2	1. 2. — — — — — — — 0,03 + 0,03	
3	im Überschuß	„	„	nach L. W. Winkler	715,6 715,7	— 0,1 ± 0	— 0,01 ± 0	

Waschwasser getrennt aufzufangen. Beide Lösungen wurden eingeengt; die vereinigten Lösungen wurden bis zum Sieden erhitzt. Die zweite Fällung wurde wie die erste vorgenommen. Nach der zweiten Fällung wurde auf die beschriebene Weise noch eine dritte bzw. eine vierte Fällung vorgenommen. Bei der letzten Fällung wurde allerdings ein Überschuß an Fällungsmittel verwendet. Die Differenz zwischen den erhaltenen Zahlen und den Sollwerten machte, wie aus der Tabelle XII (S. 413) ersichtlich ist, nur einige Zehntelmilligramme aus. Die Summe der einzelnen Fraktionen betrug 716,8 bzw. 717,2, im Mittel 717,0 *mg* anstatt des berechneten Wertes von 717,1 *mg*. Diese Werte können als identisch betrachtet werden (Differenz — 0,002%). Fällte man dieselbe Salzsäuremenge fraktioniert, sammelte aber die so gefällten Niederschlagsmengen auf einmal auf dem Filter, trocknete sie und brachte sie zur Wägung, so war die Menge des Silberchlorids 716,7 bzw. 716,8 *mg* anstatt 717,1 *mg*. Hier besteht also eine Differenz von — 0,048%. So kleine Unterschiede können aber mit Recht vernachlässigt werden. Alle diese Resultate sind in der Tabelle XII (S. 413) zusammengefaßt. In Tab. XIII (S. 414) sind die Ergebnisse jener Versuche zusammengestellt, in denen das Silberchlorid „verkehrt", also aus einer bekannten Silbernitratlösung, sowohl „auf einmal" als auch „fraktioniert" gefällt wurde. Die Ausführung der Versuche war übrigens der direkten Fällung bis auf Einzelheiten ähnlich. Die „normale" Fällung ergab nun die Werte: 715,6 bzw. 715,7 *mg* (Mittelwert: 715,65 *mg*), die Summe der einzelnen Fraktionen betrug 715,5 bzw. 715,1 *mg* (Mittelwert 715,3 *mg*), das Gewicht des „fraktioniert" gefällten, aber „auf einmal" bestimmten Silberchlorids ergab 715,4 bzw. 715,9 *mg* (Mittelwert: 715,65 *mg*) anstatt des Sollwertes von 715,7 *mg*. Die Differenzen sind — 0,055% bzw. kleiner als 0,01% und somit auch hier zu vernachlässigen.

In den Versuchen (Tabelle XIV, S. 416), in denen die Silbernitratlösung und die Salzsäure in äquivalenter Menge gleichzeitig aus zwei Tropfvorrichtungen in 50 *ccm* siedend heiße, etwa 0,65%ige Salpetersäure eintropfte, wurde die genau einpipettierte Salzsäure nachgespült und dann ein mäßiger Überschuß der Silbernitratlösung zugegeben. Auch auf diese Weise wurden theoretische Ergebnisse erhalten.

In allen diesen mit AgCl ausgeführten Versuchen war der Niederschlag mit seiner Mutterlauge in unserer Versuchsanordnung im Gleichgewicht.

Die AgCl-Niederschläge wiesen keine nennenswerte Gewichtsveränderung in den Versuchen auf, wenn sie in dem Filtrat (Mutterlauge) von einem genau nach L. W. Winkler aus Kochsalzlösung gefällten Silberchlorid[1]) 12 Stdn. lang bei 100° C digeriert wurden. Die größte

[1]) 100 *ccm* Mutterlauge enthielten also Natriumnitrat, Silbernitrat und 5 *ccm* Salpetersäure und waren hinsichtlich AgCl gesättigt.

Tabelle XIV.
Versuche mit AgCl
(Fällung aus extrem verdünnter Lösung).

Versuchs-Nummer	Einwage an $AgNO_3$, ausgedrückt als AgCl *mg*	Einwage an HCl, ausgedrückt als AgCl *mg*	Art der Fällung	Gewogen AgCl *mg*	△ *mg*	△ %
1	717,0 dann im Überschuß	717,0	Die Salzsäure und das Silbernitrat wurden in äquivalenter Menge gleichzeitig in die siedend heiße Lösung (5 *ccm* n-Salpetersäure in 100 *ccm*) geträufelt.	717,1 717,1	+ 0,1 + 0,1	+ 0,01 + 0,01

Veränderung erreichte in 8 Versuchen lediglich einmal den Wert von +0,5 *mg*, was einer Zunahme von 0,24% entsprach (Tabelle XV).

Tabelle XV.
Versuche mit AgCl
(Digerieren des Silberchlorids mit seiner Mutterlauge).

Versuchs-Nummer	Untersucht wurde der AgCl-Niederschlag aus Tabelle *	Gewicht des Silberchlorids vor und nach dem Digerieren: vor *mg*	nach *mg*	△ *mg*	△ %	Anmerkung
1	XII — 1a	204,4	204,3	— 0,1	— 0,05	* Das untersuchte Silberchlorid stammte aus den mit römischen (Tabelle) und arabischen Ziffern (Versuchsnummer) bezeichneten Versuchen.
		208,6	208,6	± 0	± 0	
2	XII — 2	219,9	219,8	— 0,1	— 0,05	
		210,6	210,4	— 0,2	— 0,09	
3	XIII — 2	212,0	212,4	+ 0,4	+ 0,19	
		212,4	212,9	+ 0,5	+ 0,24	
4	XII — 3	219,0	219,0	± 0	± 0	
		210,0	210,1	+ 0,1	+ 0,05	

Diese Versuche sprechen auch für unsere Annahme, daß die bei Zimmertemperatur getrockneten AgCl-Niederschläge mit ihren Filtraten im Gleichgewicht stehen und der Formel AgCl entsprechen. Diese Annahme wurde auch durch die Ergebnisse jener Versuche bestätigt, in denen die bei Zimmertemperatur getrockneten Niederschläge keinen Gewichtsverlust nach dem Schmelzen (449° C) erlitten (Tabelle XVI, S. 417). Auch der elektrogravimetrisch ermittelte Silbergehalt des Niederschlages zeigte gute Übereinstimmung mit dem aus der Formel berechneten Wert. Aus all

diesen Versuchen kann die Folgerung gezogen werden, daß die Chlor- bzw. Silberbestimmung als AgCl mit großer Genauigkeit ohne Verwendung von Korrektionswerten ausgeführt werden kann. Die Winklerschen Korrektionszahlen erreichen mit $+0{,}1$ bis $-0{,}3$ *mg* nämlich nicht den Wert der unvermeidlichen Versuchsfehler, wenn die Niederschlagsmengen zwischen etwa 0,3 und 0,50 *g* liegen.

Tabelle XVI.

Versuche mit AgCl

(Gewichtsverlust beim Schmelzen des Niederschlages).

Versuchs-Nummer	Untersucht wurde der AgCl-Niederschlag aus Tabelle *	Gewicht des Niederschlages vor und nach dem Schmelzen		△		Anmerkung
		vor *mg*	nach *mg*	*mg*	%	
1	XV — 1	295,2	294,8	— 0,4	— 0,14	* Das untersuchte Silberchlorid stammte aus den mit römischen (Tabelle) u. arabischen Ziffern (Versuchsnummer) bezeichneten Versuchen.
2	XV — 2	321,3	321,0	— 0,3	— 0,09	
3	XV — 3	305,6	305,3	— 0,3	— 0,10	
4	XV — 4	303,1	303,1	± 0	± 0	

Besprechung der Resultate.

Über die Verunreinigungen der Niederschläge in der Gewichtsanalyse sind zahlreiche Abhandlungen, darunter viele rein theoretischer Natur, im Laufe der Zeit erschienen. Es würde zu weit führen, alle diese Arbeiten an dieser Stelle aufzuzählen, denn nur über das „$BaSO_4$-Problem", wie dies W. Böttger (13) in seinem Vortrag über Erfahrung und Theorie in ihrer Bedeutung für die Analytik sagt, „könnte man leicht ein Buch von vielleicht 10 Bogen Umfang zustande bringen, wenn man einen kritischen Bericht über die hauptsächlichsten Arbeiten, die diese Frage betreffen, geben wollte".

Die Unregelmäßigkeiten bzw. Verunreinigungen bei den Niederschlägen werden teils auf komplexchemische Vorgänge, teils auf Induktionsvorgänge usw., teils auf adsorptive Erscheinungen zurückgeführt. Zu der ersten Gruppe können die Mischkrystallbildungen, zu der letzten auch die Okklusionsphänomene gezählt werden. In Wirklichkeit wäre eine scharfe Trennung der Erscheinungen in den meisten Fällen schwer durchzuführen, da die chemischen und komplexchemischen Vorgänge, die durch die aktuellen Konzentrations- und Dissoziations- bzw. Aktivitätsverhältnisse der vorhandenen Ionen (auch Fremd-Ionen) bedingt sind, oft zeitlich mit den Adsorptionserscheinungen zusammenfallen. So berichtet R. Grundmann (14) als erster über Mischsulfide. Die Theorie

der induzierten Reaktionen wird von A. Skrabal (15) schon im Jahre 1908 eingehend besprochen. Über induzierte Fällungen und Mischkrystalle von Sulfiden berichten W. Böttger und K. Druschke (16). Die Unregelmäßigkeiten bei den $BaSO_4$-Fällungen werden unter anderen von G. A. Hulett und L. H. Duschak (11), G. Mc. Phail Smith (17), L. W. Winkler (10), Z. Karaoglanov (18), I. M. Kolthoff und E. H. Vogelenzang (19), Fr. L. Hahn (20), D. Balarew (21) in exakten Versuchen festgestellt.

Über die Mischkrystall- und Komplexbildung beim Fällen von unlöslichen Niederschlägen sind eingehende Untersuchungen von G. F. Hüttig und E. Menzel (22) ausgeführt worden. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde auch die Theorie von H. G. Grimm (23) über den Bautyp und Gittertyp der Krystalle kritisch besprochen. Es wurde ferner von denselben Autoren experimentell bewiesen, daß ein in Gegenwart von Natriumbromid gefälltes Bleisulfid lediglich 0,008—0,012% Na, das aus einer Natriumchloridlösung gefällte Silberchlorid nur 0,03% NaCl nach dem Auswaschen enthielt.

„Eingehende Studien über fraktionierte Fällung, insbesondere über den Einschluß von Fremdstoffen" sind von O. Ruff und E. Ascher (24) gemacht worden. Die Einschlüsse von Fremdsubstanzen bei fraktionierter Fällung bzw. beim Waschen der Krystalle sind von den Affinitätsverhältnissen abhängig. Sind diese zwischen den krystallbildenden Molekülen beträchtlich, so entstehen beim eingetretenen Gleichgewicht reine Krystalle oder Verbindungen höherer Ordnung (Komplex- bzw. Doppelsalze). Bei nicht allzu kleinen Affinitätsunterschieden (d. h. gleichen räumlichen Verhältnissen, gemeinsamen Ionen, beinahe gleichen Löslichkeitsprodukten usw.) ist eine Trennung durch eine besonders langsame Fällung noch zu erreichen. Die in das Krystallgitter gelangten Verunreinigungen können beim langsamen Arbeiten durch Ionenaustausch und Zurückdiffusion verschwinden. Das unvollständige Gleichgewicht verursacht Unordnung in den Krystallgittern, was zur Bildung von Atomgruppen mit ungesättigtem Charakter und von Hohlräumen führen kann. So kann Mutterlauge capillar aufgesaugt werden. Auch die Möglichkeit zur Verunreinigung mit Fremdmolekülen ist damit gegeben.

Besonders eingehende Untersuchungen über die Verunreinigungen der verschiedenen Niederschläge sind von Z. Karaoglanov (26), D. Balarew (25) und dann von I. M. Kolthoff (30) erschienen. Z. Karaoglanov (26) faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen unter dem Titel „Ursachen der Verunreinigung von Niederschlägen" zusammen; in dieser Mitteilung ist auch eine genaue Literaturzusammenstellung zu finden. Karaoglanov unterscheidet auf Grund seiner Untersuchungen vier Typen von Fällungsvorgängen. I. Vorgänge, bei denen die primäre Fällungsreaktion nicht von einem sekundären chemischen Vorgang be-

gleitet wird. II. Vorgänge, bei denen der primäre Fällungsvorgang von einem sekundären chemischen Fällungsvorgang begleitet wird und die Verunreinigung im Entstehungszustand des Hauptniederschlags erfolgt. III. Vorgänge, bei denen der sekundäre chemische Fällungsvorgang nach der Bildung des Hauptfällungsprodukts erfolgt. IV. Vorgänge, bei denen der primäre Fällungsvorgang von einem physikalischen Vorgang begleitet wird.

D. Balarew (27) versucht auf Grund seiner eingehenden Arbeiten eine „allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme" zu schaffen. Nach seiner Theorie bauen sich die Krystalle aus sogenannten orientierten oder unorientierten Elementarkrystallen auf. Es gibt also Makrokrystalle mit relativ kleiner Oberfläche. Sind Elementarkryställchen mosaikartig zusammengesetzt, so können sie zu Gebilden mit kleineren und größeren Hohlräumen zusammentreten. Die durch diese Hohlräume bedingte Adsorption wird von D. Balarew als innere Adsorption bezeichnet. Auch die hochdisperse Struktur der Niederschläge kann nach Balarew die Ursache der Abweichung von der stöchiometrischen Formel im Sinne der Annahme von Wolfgang Ostwald und A. v. Buzágh (28) sein. Übrigens läuft die Adsorption ganz nach der Regel von Paneth-Fajans ab. Eine besondere Bedeutung wird durch D. Balarew (29) dem durch die getrockneten Niederschläge adsorptiv bivariant gebundenen Wasser zugeschrieben[1]).

Das Mitfällen und Nachfällen, das Altern, die Adsorptionserscheinungen von Niederschlägen wurden von I. M. Kolthoff (30) und seinen Mitarbeitern musterhaft untersucht und die Regeln dieser Erscheinungen festgestellt[2]). Besonders interessant ist die auf Grund dieser Betrachtungen abgeleitete Regel, „daß sehr reine Niederschläge allgemein erhalten werden, wenn sie unter den analytisch ungünstigsten Bedingungen gebildet wurden: Kalt Fällen aus konz. Lösungen. Der unreine, sehr feine Niederschlag ist einem ausgesprochenen Alterungsprozeß ausgesetzt. Verdünnen nach dem Fällen, Zusatz einiger Chemikalien, wenn zulässig, und Digerieren über Nacht. Während dieser Zeit tritt eine ausgesprochene Umkrystallisation auf und die entstandenen Krystalle sind verhältnismäßig rein. Die Umkrystallisation störende Substanzen dürfen nicht zugegen sein. Falls eine Nachfällung oder eine chemische Reaktion zwischen Niederschlag und Mutterlauge eintritt, so wird das Altern natürlich einen ungünstigen Einfluß auf die Reinheit haben".

V. Njegovan und V. Marjanovic (31) beschreiben schon im Jahre 1928 in ihrer Arbeit „über die Fällungen bei extremen Konzentrationen" eine ähnliche Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure in

[1]) Nach eigenen Versuchen scheint die Rolle dieses Faktors übertrieben zu sein [diese Ztschrft. **120**, 410 (1940)]. — [2]) Diese decken sich mit der Balarewschen Auffassung nicht in allem.

Form von Bariumsulfat auf Grund der von P. P. v. Weimarn (32) aufgestellten These der Selbstreinigung der aus konz. Lösungen gefällten Krystalle.

Die von Fr. L. Hahn und R. Otto (33) vorgeschlagene Arbeitsweise: Fällen aus extrem verdünnten Lösungen, das auch von uns übernommen bzw. erprobt worden ist, fußt auf der Tatsache, daß je grobkörniger, umso reiner die Niederschläge sind.

Auf Grund eigener Versuche schließen wir uns der Auffassung von Karaoglanov an. Wir vertreten nämlich auch die Ansicht, daß die durch reine Adsorption bedingten Fehler viel kleiner sind als diejenigen, die infolge chemischer Vorgänge entstehen. Mit rein physikalischen Vorgängen sind die von uns beobachteten Unregelmäßigkeiten bei unseren „fraktionierten" $BaSO_4$- bzw. $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Fällungen ebenso schwer zu erklären wie die Gewichtsverluste beim nachträglichen Digerieren derselben Niederschläge bei 100° C.

Vom rein praktischen Standpunkt lassen sich drei Haupttypen von Fällungsreaktionen bzw. Niederschlägen aufstellen. In die erste Gruppe gehören jene Niederschläge, die stöchiometrisch d. h. praktisch formelrein sind und mit ihren Mutterlaugen sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 100° C im Gleichgewicht stehen. Als Beispiel kann das Silberchlorid erwähnt werden.

In die zweite Gruppe reihen wir jene Niederschläge ein, die zwar praktisch formelrein sind, aber mit ihren Mutterlaugen sich nicht im Gleichgewicht befinden, wodurch sie bei längerem Digerieren entweder einen Gewichtsverlust oder eine Zunahme aufweisen. Als Beispiel kann das Calciumoxalat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ dienen.

Die dritte Gruppe enthält endlich jene nicht formelreinen Niederschläge, die mit ihren Mutterlaugen nachträglich eine chemische Reaktion eingehen können. Einen solchen Niederschlag stellt das nach der Vorschrift von L. W. Winkler gefällte Bariumsulfat dar. Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, ist das in Gegenwart von Fremd-Ionen gefällte Bariumsulfat ein mehr oder minder inhomogener Niederschlag, dessen Struktur, d. h. dessen Zusammensetzung, von der aktuellen Konzentration der gegenwärtigen Ionen bzw. von der Fällungsgeschwindigkeit abhängig ist. Das anfänglich gefällte Bariumsulfat ist mit $BaCl \cdot HSO_4$ verunreinigt. Dafür scheint die Tatsache zu sprechen, daß die ersten Fraktionen der $BaSO_4$-Fällung (Tab. II, S. 398) stets höhere Werte liefern als berechnet. Die beobachteten Überwerte nehmen aber mit dem Fortschreiten der Fällung ab, um dann einen Unterwert gegenüber dem Sollwert bei der letzten Fraktion, bei der schon das Bariumchlorid als Fällungsmittel im Überschuß vorhanden ist, aufzuweisen. Im Einklang mit dem Gesagten sind die gefundenen Werte der einzelnen Niederschlagsfraktionen

bei der verkehrten Fällung, wo das Bariumchlorid bleibend im Überschuß vorhanden ist, kleiner als die Sollwerte. Es ist aber beachtenswert, daß die Menge des in Gegenwart von Fremd-Ionen gefällten, inhomogenen $BaSO_4$-Niederschlages einem Grenzwert zustrebt, der, mit dem Winklerschen Korrektionsfaktor 1.006 multipliziert, dem berechneten sich nähert.

Nach unseren zahlreichen Untersuchungen beträgt die größte Abweichung etwa — 0,5% von dem Sollwert. Allerdings ist die Häufigkeit dieser Abweichung klein. Wir glauben, die Ursache dieser Erscheinungen in der „ausgleichenden" Wirkung des bei der $BaSO_4$-Fällung in größerer Menge angewendeten Ammoniumchlorids gefunden zu haben. Darum sei die von Winkler eingeführte Anwendung dieses Salzes auch von uns dringend empfohlen.

Die inhomogene Beschaffenheit des aus nicht reiner Schwefelsäure gefällten $BaSO_4$-Niederschlages, ebenso die Erfahrung, daß das Gewicht eines solchen Niederschlages nach längerer Digestion bei 100° mit seiner Mutterlauge abnimmt, ein formelreiner $BaSO_4$-Niederschlag dagegen, mit der Mutterlauge eines inhomogenen Niederschlages digeriert, unverändert bleibt, lassen die Annahme berechtigt erscheinen, daß die Adsorptionserscheinungen in den Winklerschen Fällungsvorschriften keine entscheidende Rolle spielen. Allerdings wollen wir die Wichtigkeit dieser Erscheinungen für die Gewichtsanalyse nicht unterschätzen. Das Altern sowie die Rekrystallisation der Niederschläge stehen ja mit unserer Deutung nicht in Widerspruch.

Die Adsorptionserscheinungen bzw. -kräfte wirken mehr als lenkende, gegebenenfalls induzierende Faktoren bei den chemischen Vorgängen. Die adsorptiv gebundenen Verunreinigungen lassen sich meistens mit entsprechenden Lösungsmitteln so weit entfernen, daß diese in der praktischen Makro- und Halbmikrogewichtsanalyse kaum einen wahrnehmenbaren Fehler verursachen können.

Und nun einige Worte über die in der Gewichtsanalyse für die Fällung in Vorschlag gebrachten Prinzipien. I. M. Kolthoff bzw. V. Njegovan läßt die Niederschläge aus extrem konzentrierten, Fr. L. Hahn dagegen aus extrem verdünnten Lösungen fällen. Das schon vorher von L. W. Winkler beschriebene Verfahren des tropfenweisen Hinzufügens des Fällungsmittels in der Siedehitze steht der Fällung aus extrem verdünnter Lösung am nächsten.

Da die leichte Filtrierbarkeit in der gewichtsanalytischen Praxis besonders geschätzt ist, so wird der Vorzug demjenigen Verfahren gegeben, mittels dessen ein grobkörniger oder krystalliner Niederschlag erreicht werden kann. Die Niederschläge von der beschriebenen Beschaffenheit besitzen noch den großen Vorteil, nach den Gesetzen der Adsorption am reinsten zu sein. Die von L. W. Winkler ausgearbeiteten Verfahren

entsprechen ja eben diesen Vorbedingungen. Nach eigenen Versuchen sind die Analysenergebnisse nach den Winklerschen Methoden praktisch mit jenen identisch, die nach den Fällungsverfahren in extrem verdünnten Lösungen erhalten werden. Diese Vorteile sprechen sehr für den Gebrauch der Winklerschen Analysenvorschriften.

Die Fällung aus extrem konzentrierten Lösungen wird nur selten — in Sonderfällen — angeraten. Wir erachten es für einen Nachteil, daß die so erhaltenen Niederschläge wegen der feinkörnigen Beschaffenheit schwer zu filtrieren sind. Die Komplexbildung ist auch bei diesen nicht völlig ausgeschlossen. Die Selbstreinigung des Niederschlages durch Altern bzw. Rekrystallisation nach dem Verdünnen erscheint nicht in allen Fällen gesichert zu sein, da diese Umsetzungen unter anderem auch von der Zeitdauer abhängig sind. Von einem allgemeinen Gebrauch dieser Verfahren wird also abgeraten.

Betreffs Genauigkeit der gewichtsanalytischen Verfahren kann folgendes gesagt werden. Die nach den in die Gruppe I eingereihten Verfahren bzw. Reaktionen erhaltenen Resultate sind in jeder Hinsicht befriedigend, da die Reproduzierbarkeit dieser Reaktionen am günstigsten ist. Sind diese Reaktionen bzw. Verfahren korrektionsbedürftig, so können nur jene Korrektionswerte angewendet werden, die größer sind als die unvermeidliche Streuung der Einzelwerte von Parallelbestimmungen.

Die Reproduzierbarkeit der in die Gruppen II und III gehörenden Reaktionen ist schon viel ungünstiger. Hier kommen nur solche Korrektionswerte in Betracht, die zahlenmäßig größer sind als die Unsicherheit der Einzelbestimmungen.

Auf Grund unserer Versuche erübrigt sich also das Korrigieren der Chloridbestimmungen in Form von AgCl, da die von L. W. Winkler angegebenen Korrektionszahlen den Wert der unvermeidlichen Fehler der rein mechanischen Arbeit (das Sammeln des Niederschlages auf dem Filter, dessen Auswaschen, Trocknen, Wägen) nicht erreichen, der auch in geübten Händen $\pm 0{,}2$ bis $\pm 0{,}4$ *mg* ausmachen kann.

Die Reproduzierbarkeit des $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Niederschlages beträgt etwa $\pm 0{,}5\%$, die Fehler der rein mechanischen Arbeit der Bestimmung mit eingerechnet. Der bei einem Niederschlag von 400 *mg* begangene Fehler kann also rund 2 *mg* betragen. Dieser ist 20mal größer als die von L. W. Winkler angegebene Korrektionszahl von $-0{,}1$ *mg*.

Die $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Niederschläge werden demgemäß unkorrigiert bleiben. Man merkt sich aber, daß die Resultate auf $\pm 0{,}5\%$ richtig sind.

Die SO_4-Bestimmungen in Form von $BaSO_4$ (Gruppe III) sind wegen der Neigung zur Komplexbildung am unsichersten. Die Resultate sind auch bei der peinlichsten Innehaltung der Winklerschen Vorschriften um etwa $0{,}6\%$ niedriger als die berechneten. Es lohnt sich also, diese

zu korrigieren. Der Korrektionsfaktor ist 1,006. Die damit korrigierten Werte sind aber wegen der Unsicherheit der chemischen Vorgänge nur auf etwa 0 bis — 0,5% genau.

Aus dem Gesagten folgt, daß — um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten — die Analysenvorschriften bis in alle Einzelheiten angegeben bzw. befolgt werden müssen. Die Einhaltung der Konzentrationsverhältnisse, die Temperatur, die Dauer der Abscheidung und des nachträglichen Erwärmens, die grobe Einhaltung der Zeitspanne zwischen Abscheiden und Filtrieren sind wichtige einzuhaltende Momente, die unter den experimentell festgestellten Verhältnissen den glatten Ablauf der „dominanten" Reaktion sichern. Dies ist umsomehr zu beachten, da ein Gleichgewicht in einem heterogenen System, das ein Niederschlag mit seiner Mutterlauge darstellt, viel schwerer und bedingter entsteht als in einfachen Lösungen. Das Waschen, das Trocknen und die Gewichtsbestimmung des Niederschlages sind — wie schon erwähnt — eine leichter reproduzierbare Aufgabe.

Zum Schluß möchten wir noch betonen, daß die unsererseits vorgeschlagenen drei Fällungstypen nicht bedeuten, daß die Niederschläge streng und unter allen Umständen immer demselben Typ oder derselben Gruppe angehören. Das ist von den Fremd-Ionen und von deren Konzentrationsverhältnissen abhängig. Die durch diese bedingte Unsicherheit kann aber gerade durch die Einhaltung der angegebenen Konzentrationsverhältnisse, sehr oft durch Verwendung bestimmter Konzentrationen „ausgleichender" Substanzen — wie z. B. das von Winkler mit Vorliebe verwendete Ammoniumchlorid — vermindert werden.

Anhang.

Es erscheint erwünscht, daß die in dieser Abhandlung gebrauchten technischen Verfahren und deren Richtlinien an dieser Stelle kurz zusammengefaßt werden, da deren Befolgung nicht nur in ähnlichen Studien, sondern auch in der praktischen Gewichtsanalyse zu empfehlen ist.

Das Fällen.

1. Die Vorschriften zur Abscheidung der Niederschläge müssen bis auf Einzelheiten angegeben bzw. in ihrer Anwendung streng befolgt werden. Die von L. W. Winkler angegebenen Arbeitsvorschriften dienen als Muster in dieser Beziehung.

2. Genaue Arbeitsvorschriften für die Bestimmung von einigen wichtigen Ionen sind in unserer früheren Arbeit (1) angegeben worden.

3. Soll die Abscheidung aus schwach saurer Lösung in der Siedehitze vorgenommen werden, so wird ein Reinnickelblechstück von etwa 4 *qmm* Größe zum Vermeiden des Siedeverzuges in die Lösung gegeben, wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen.

4. Man soll beachten, daß das Nickelblechstück beim Sammeln und Waschen des Niederschlages nicht mit auf das Filter gelangt. Bei einiger Übung kann dies leicht erreicht werden.

5. Das Fällen durch tropfenweises Hinzufügen des Fällungsmittels kann am zweckmäßigsten mit Hilfe der in der Abb. 51 (S. 394) abgebildeten Tropfvorrichtung vorgenommen werden.

Die Wahl des Glasfilters.

1. In der Praxis haben sich die Jenaer Sinterglasfilter von der Porengröße G 3 nicht nur beim $BaSO_4$- und $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Niederschlag, sondern auch beim Bi_2S_3- und HgS-Niederschlag am besten bewährt, vorausgesetzt, daß diese nach dem von L. W. Winkler bzw. von uns angegebenen Verfahren (1) gefällt worden sind.

2. Der Inhalt des Sinterglasfilters, die Filtrieroberfläche der Filterplatte, die Menge der zu filtrierenden Lösung und des Niederschlages sollen in richtigem Verhältnis zueinander stehen.

3. Diesen Anforderungen entspricht vollkommen das von uns schon früher beschriebene Sinterglasfilter, das seitdem von Schott & Gen., Jena mit der Bezeichnung „Kelchtrichter nach Winkler-Schulek Fi 549, Form 199, G 3" in den Handel gebracht wird.

Der Inhalt dieser Filtertrichter beträgt 8—10 *ccm*, der Durchmesser der Filterplatte 10—12 *mm*. Die Filtertrichter sind zum Filtrieren von Flüssigkeitsmengen von 20—100—400 *ccm* und von Niederschlagsmengen von 10—500—1000 *mg* vorgesehen.

4. Die mit organischen Fällungsmitteln erhaltenen voluminösen Niederschläge müssen hinsichtlich des Filtrierens gesondert beurteilt werden.

5. Nur bei richtiger Wahl des Filters kann der Niederschlag leicht und schnell und mit wenig Waschflüssigkeit ausgewaschen und dann getrocknet werden.

6. Es wird angeraten, die Filter in entsprechende Wägegläschen zu stellen (1). Es ist erwünscht, daß die Filter beinahe das gleiche Gewicht haben [Filter von „Normalgewicht" (1)]. Dies kann — wenn Wägegläschen und Filter gleich bezeichnet sind — durch Austarieren mit Glasperlen erreicht werden. Es ist vorteilhaft, die Gewichte so einzustellen, daß sie ganze Gramme und nur einige hundertstel Gramme ausmachen. Ist das der Fall, so kommt man beim Wägen der Niederschläge in den meisten Fällen mit den korrigierten Grammbruchstücken des Gewichtssatzes aus.

Das Vorbereiten des Filters.

1. Die Glasfilter werden nach der in unserer früheren Arbeit (1) zusammenfassend beschriebenen Weise gereinigt und mit heißem Wasser gewaschen.

2. Für die Bestimmung in Form von AgCl wird das Glasfilter vom Niederschlag durch Waschen mit Wasser möglichst befreit und dann mit 10%igem Ammoniak beschickt in ein Bechergläschen gestellt. Das langsam durch die Filterplatte dringende Ammoniak löst die Reste des Silberchlorids. Nun wäscht man das Glasfilter mit Wasser, dann mit Salpetersäure, endlich mit heißem Wasser silber- bzw. nitratfrei aus. Es erscheint als besonders vorteilhaft, das Reinigen des Glasfilters nach dem groben Entfernen des Silberchlorids wie folgt vorzunehmen: Man gießt etwa 3—4 *ccm* 10%ige Ammoniakflüssigkeit, etwa 1 *ccm* 10%ige Natronlauge und ebensoviel 35%ige Formaldehydlösung auf das Glasfilter. Man rührt das Reaktionsgemenge durch und spült das Filter nach etwa 5—10 Min. mit Wasser aus. Das ausgeschiedene, metallische Silber wird nun auf die unter Punkt 3 beschriebene Weise in konz. Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure gelöst und sulfatfrei gewaschen. Das Behandeln mit Formaldehyd in alkalischer Lösung wird nötigenfalls wiederholt. Ein besonderer Vorteil dieses Reinigungsverfahrens besteht eben darin, daß auch Spuren von Silberchloridresten somit in Form von schwarzen Flecken sich erkennen und entfernen lassen. Das Reinigungsverfahren ist bequem und sicher.

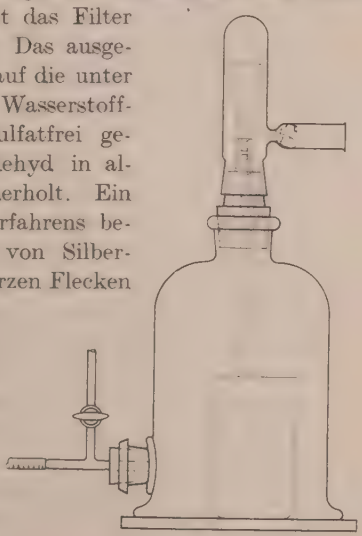


Abb. 52.

3. Zum gründlichen Reinigen werden die gewaschenen Sinterglasfilter mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure, dann mit ebensoviel 30%igem Wasserstoffperoxyd beschickt, wobei das Reaktionsgemenge mit einem Glasstäbchen durchgerührt wird. (Die konz. Schwefelsäure und das 30%ige Wasserstoffperoxyd sind ohne Gefahr mischbar.) Nach 3—5 Min. saugt man die heiße Flüssigkeit ab und wäscht das Filter sulfatfrei.

4. Das mit einem reinen Tuch abgetrocknete Filter befestigt man nun mittels eines Vakuumkautschukschlauchstückes auf einer Saugflasche [vgl. unsere frühere Arbeit (1)] oder vorteilhafter auf einer in Abbildung 52 wiedergegebenen Vorrichtung, die aus einer auf einer Glasplatte angeschliffenen Glasglocke besteht. Das Einfetten des feinen Schliffes der Glocke ist unnötig; es wird daher davon abgeraten. Ist man nicht im Besitz einer Glasglocke mit zwei Seitentuben, so wird diese mittels eines T-Rohres an die Luftpumpe angeschlossen, um nötigenfalls Luft durch einen an dem T-Rohr angebrachten Glas- oder Quetschhahn unter die Glasglocke einströmen lassen zu können. Man spült die innere Wand des Glasfilters mit

etwa 3 *ccm* von festem Kaliumhydroxyd frisch abdestilliertem 96%igen Alkohol ab und saugt diesen ab. Dies wird 3mal wiederholt. Man legt nun die in der Abb. 52 (S. 425) abgebildete kleine Glocke auf das Filter und saugt einen kräftigen Luftstrom (etwa 40 Liter je Stunde) während 10 Min. durch. Das Vorschalten einer Sinterglaswaschflasche [vgl. unsere frühere Arbeit (1)] wird als völlig überflüssig unterlassen, vorausgesetzt, daß die Laboratoriumsluft nicht reinigungsbedürftig ist. Allerdings leitet man den Luftstrom durch einen Wattebausch.

5. Das getrocknete Filter legt man in ein Wägegläschen und wägt nach 5—10 Min.

Das Filtrieren, Waschen und Trocknen des Niederschlages.

1. Man setzt das trockene und gewogene Glasfilter auf eine Saugflasche bzw. auf eine in der Abb. 52 (S. 425) wiedergegebene Vorrichtung. Der Gebrauch der letzteren wird dann besonders empfohlen, wenn das Filtrat noch weiter zu verarbeiten ist.

2. Zuerst gießt man die reine, über dem Niederschlag stehende Lösung auf das Filter und saugt diese ab.

3. Die Saugflasche bzw. der unter die Glocke gestellte Behälter wird nun ausgetauscht, um bei einem etwaigen Durchlaufen des Niederschlages das nochmalige Filtrieren des ganzen Filtrats vermeiden zu können. Man bringt nun die ganze niederschlaghaltige Flüssigkeit auf das Filter und spült und wäscht den Niederschlag — wenn nötig, mit Hilfe einer kleinen Federfahne — mit der vorgeschriebenen Menge Waschflüssigkeit. Das Auswaschen geschieht durch mehrmaliges Vollfüllen des Glasfilters mit der Waschflüssigkeit.

4. Der scharf abgesaugte Niederschlag wird nun mit etwa 5 *ccm* etwa 96%igem Alkohol (von KOH abdestilliert!) mit Hilfe eines kleinen Glasstäbchens derart überschichtet, daß der Alkohol an der inneren Wand des Filters abläuft und somit die innere Wand des Filters abspült. Man rührt den Niederschlag mittels des Glasstäbchens tüchtig durch und spült dann das Stäbchen auch mit Alkohol ab. Das ganze Vorgehen wird noch zweimal wiederholt. Das letztemal füllt man das Filter vorteilhaft mit Alkohol voll. Man legt die Glaskappe auf das Filter und saugt 15 Min. lang einen starken Luftstrom (etwa 40 Liter je Stunde!) durch den Niederschlag. Diese Zeit genügt gewöhnlich, um die Gewichtskonstanz zu erreichen. Allerdings wird angeraten, das Gewicht des Niederschlages nach einem weiteren Durchsaugen des Luftstromes während 5 Min. nochmals zu bestimmen.

5. Wird das Durchsaugen des Luftstromes abgebrochen, so darf der Gummischlauch nicht etwa von der Saugflasche oder Glasglocke abgerissen werden, weil sonst der Niederschlag infolge der schnellen Druckänderung leicht aus dem Filter geblasen wird. Um dem vorzubeugen, läßt man

vorsichtig mittels geeigneter Vorrichtung (z. B. T-Rohr) Luft in die Saugflasche bzw. Glasglocke strömen.

6. Vom Abspülen mit Äthyläther wird abgeraten. Das schnelle Verdunsten des Spülmittels kann hier und da leicht eine Taubildung auf dem Niederschlag und Filter zur Folge haben, die nur durch längeres Durchsaugen eines Luftstromes behoben werden kann.

7. Manchmal kann es vorkommen, daß das Glasfilter sich dermaßen verstopft, daß ein Trocknen im Luftstrom erschwert, ja sogar unmöglich gemacht wird. In solchen Fällen kann der Niederschlag bei höherer Temperatur ($BaSO_4$ bei 130°, $CaC_2O_4 . H_2O$ bei 100°) ohne Bedenken weiter getrocknet werden, wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen. Das Resultat bleibt, wie dies in unserer früheren Arbeit (1) gezeigt worden ist, unverändert. Allerdings müssen in solchen Fällen beim Wägen die weiter unten angegebenen Punkte beachtet werden.

Das Wägen.

1. Das Gewicht eines Niederschlages bzw. eines Glasgegenstandes ist nur dann reproduzierbar, wenn er sich in dem sogenannten „Normalzustand" befindet. Werden also unsere Glasgegenstände und Niederschläge bei Zimmertemperatur getrocknet, so können diese nach 5 bis 10 Min. nach dem Aufhören mit dem Luftdurchleiten gewogen werden.

2. Erwärmt man die Glasgegenstände, so erreichen diese ihren „Normalzustand" erst nach längerer Zeit nach ihrem Abkühlen. Unseren Erfahrungen nach ist diese Zeitspanne wenigstens mit einer Stunde zu bemessen.

3. Wenn wir diese Zeit abkürzen wollen, so kann die Winklersche „Zeitmethode" Verwendung finden, wobei die Filter „voll" und „leer" auch zeitlich gleich behandelt zur Wägung gelangen (Winkler schreibt eine halbe Stunde Wartezeit vor dem Wägen vor!).

4. Es erscheint als völlig überflüssig, nicht hygroskopische Substanzen und Gegenstände nach dem Glühen oder nach dem Trocknen bei höherer Temperatur in Exsiccatoren auskühlen zu lassen. Ebenso müssen die Trocknungsmittel ($CaCl_2$, P_2O_5, Silicagel usw.) aus dem Wägekästchen — wie sie hier und da noch aufzufinden sind — verschwinden.

5. Hygroskopische Substanzen werden so gewogen, wie dies in unserer früheren Arbeit (1) an Hand eines Beispieles (Analyse von $NaHCO_3$) beschrieben worden ist.

Die Berechnung der Analysenergebnisse.

1. Die Berechnung erfolgt wie üblich nach den stöchiometrischen Formeln. Die Winklerschen Korrektionszahlen gelangen allgemein nicht zur Anwendung. Eine Ausnahme bildet das Bariumsulfat, bei dem die ermittelten Werte mit dem Faktor 1,006 korrigiert werden.

2. Bei wissenschaftlichen Analysen müssen die Analysenfehler an künstlichen Mischungen gleicher Zusammensetzung erforscht und die berechneten Korrektionswerte in Rechnung gestellt werden.

Die Reinigung verstopfter Sinterglasfilter.

Die Sinterglasfilter verstopfen sich bei längerem Gebrauch. Solche Filter werden oft nach Behandeln mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd (siehe das Vorbereiten des Filters, Punkt 3) wieder brauchbar. Ist das nicht der Fall, so saugt man eine 20%ige Flußsäure durch die Sinterglasplatte. Gleich danach spült man das Filter mit Wasser, 5%iger Natronlauge, endlich mit 5%iger Salzsäure. Diese Behandlung wird nötigenfalls mehrmals wiederholt. In unseren Händen hat das Verfahren immer zum Ziel geführt.

Literatur.

1. Diese Ztschrft. **120**, 410 (1940).
2. D. Balarew, diese Ztschrft. **115**, 104, 109 (1938).
3. Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Die chemische Analyse XXIX. (1931.)
4. Diese Ztschrft. **122**, 257 (1941).
5. Vgl. A. Gyémánt, Ztschrft. f. physik. Chem. **103**, 260 (1923).
6. E. Schulek und F. Szeghö, diese Ztschrft. **123**, 252, 260 (1942).
7. Diese Ztschrft. **120**, 410 (1940).
8. Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, 159 (1920).
9. Siehe E. Schulek und I. Boldizsár, diese Ztschrft. **120**, 410, 413 (1940).
10. Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, 59 (1920).
11. Ztschrft. f. anorg. Chem. **40**, 196 (1904); vgl. diese Ztschrft. **48**, 478 (1909).
12. Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, 187 (1918); vgl. diese Ztschrft. **70**, 39 (1927).
13. Acta Chem. Fennica Nr. 1—2 (1930).
14. Journ. f. prakt. Chem. **73**, 241 (1858).
15. Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **13**, 321 (1908).
16. Ann. der Chem. **453**, 315 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 162 (1928).
17. Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 1152 (1917).
18. Diese Ztschrft. **56**, 225, 417, 487, 561 (1917).
19. Diese Ztschrft. **58**, 49 (1919).
20. Ztschrft. f. anorg. Chem. **126**, 257 (1923); vgl. diese Ztschrft. **63**, 392 (1923); **66**, 470 (1925).
21. Diese Ztschrft. **72**, 303 (1927).
22. Diese Ztschrft. **68**, 343 (1926).
23. Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 519 (1923); **30**, 467 (1924); vgl. diese Ztschrft. **68**, 343 (1926). — Vgl. Ztschrft. f. physik. Chem. **98**, 364 (1921).
24. Ztschrft. f. anorg. Chem. **185**, 369, 387 (1930); vgl. diese Ztschrft. **93**, 279 (1933).
25. Diese Ztschrft. **96**, 81 (1934).
26. Diese Ztschrft. **106**, 129, 262, 399 (1936).
27. Diese Ztschrft. **96**, 81 (1934). (Mit Literaturangaben.)
28. Kolloid-Ztschrft. **47**, 314 (1929); vgl. diese Ztschrft. **96**, 84 (1934).

29. Diese Ztschrft. **115**, 104 (1938/39).
30. Diese Ztschrft. **104**, 321 (1936). (Antwort an Balarew mit Literaturangaben.)
31. Diese Ztschrft. **73**, 271 (1928); **108**, 33 (1936); **117**, 109 (1939).
32. Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes (1925).
33. Ztschrft. f. anorg. Chem. **126**, 257 (1923). Siehe hierzu diese Ztschrft. **63**, 392 (1923).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
A. Eichler.

Stahl, Eisen, Eisenlegierungen. Über die spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit von Legierungsbestandteilen in Stahl und Eisen veröffentlicht O. Schließmann[1]) eine eingehende Arbeit. Wegen des geringen Substanzverbrauches und der schnellen Durchführbarkeit der optischen Emissionsspektralanalyse findet diese bei der Ermittlung von Einschlüssen geringer Größe, bei der Prüfung ungleichförmiger Gefügeanteile und vor allem bei der Schnellsortierung großer Mengen von Halb- und Fertigerzeugnissen der Eisen- und Stahlindustrie Anwendung. Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Spektralanalyse ist eine ausreichende Konzentrationsempfindlichkeit. Die Nachweisgrenzen werden zudem durch den besonders großen Linienreichtum von Eisen stark beeinflußt, weshalb auf diesen Teil des Arbeitsgebietes großer Wert gelegt wurde. Im allgemeinen liegt die untere Nachweisgrenze für Legierungsbestandteile in Eisen und Stahl im Funkenlicht bei etwa 0,1%. Nach Schilderung der Arbeitsweise gibt der Verfasser eine Übersicht über die Erfassungsgrenzen von 27 als reine Lösungen vorliegenden Elementen, wofür die empfindlichsten Analysenlinien herangezogen wurden. Die Abfunkzeit betrug 3×25 Sek. Die Werte sind, nach der Empfindlichkeit geordnet, etwa folgende:

Tabelle I.

Erfassungsgrenzen von Begleitelementen in reinen Lösungen.

g/ccm	Element	*g/ccm*	Element
10^{-2}	S	10^{-5} bis 10^{-6}	Al, B, Ba,
$\sim 10^{-3}$	Se		Co, Cr, Si, Ti
10^{-4} bis 10^{-5}	As, Ge, Mo, Nb, Ni, P,	10^{-6} bis 10^{-7}	Be, Ca, Cu,
	Sn, Ta, Te, V, W, Zr		Mg, Mn, Sr

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die genannten Elemente nach vorangegangener Abtrennung vom Grundstoff Eisen schon aus

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **15**, 167 (1941/42); Techn. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber. **4**, 267 (1941).

einer Einwage von 5 *g* bis herab zu 10^{-3} % bestimmt werden können. Es empfiehlt sich, wo angängig, das Eisen aus der salzsauren Lösung durch Äther zu extrahieren, die Metallsulfide durch Schwefelwasserstoff zu fällen und in Königswasser zu lösen. Zur Abtrennung von Arsen und Phosphor vom Eisen kann die Fällung mit Ammoniummolybdat herangezogen werden. Zur Feststellung der Nachweisgrenzen ohne vorherige Trennung vom Eisen wurden die gleichen Untersuchungen an 10%igen, dieselben Begleitelemente enthaltenden Eisenlösungen vorgenommen. Es erwies sich hierbei als vorteilhaft, statt der empfindlichsten Spektrallinien weniger empfindliche auszuwählen, die aber weniger durch Eisenlinien gestört werden. Das Ergebnis dieser Prüfungen lautet zusammenfassend dahin, daß die Anwesenheit des Eisenspektrums die Nachweisgrenze um etwa eine Zehnerpotenz erhöht. Durch geeignete Maßnahmen kann diese Grenze aber wieder gesenkt werden. Lediglich bei Molybdän, Vanadin und Wolfram ist eine Abnahme der Empfindlichkeit auch bei Gegenwart von Eisen nicht festzustellen. Zur Prüfung der Nachweisgrenzen beim Abfunken metallischer Oberflächen wurden als Standardproben chemisch analysierte Eisenschmelzen gleichmäßiger Beschaffenheit verwendet; es ist hierbei zu beachten, daß die Abfunkzone 5—10 *qmm* beträgt. Als Gegenelektrode diente ein Kupferstab von 5 *mm* Durchmesser; für die Bestimmung des Kupfers wurde als solcher ein Silberstab verwendet. Die Belichtungszeit schwankte je nach der Lage der Nachweislinien zwischen 20 und 180 Sek. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Nachweisgrenzen im Funken an festen Proben.

Gewichtsprozente im Eisen.

%	Element	%	Element
0,2	Ta	0,02	Cr, Mo
0,1	As Co, Cu, Nb	0,01	Mn, V, Al
0,05	B, Ni, Si, W	0,005	Ti

Eingehende vergleichende Untersuchungen wurden ausgeführt mit den Nichtmetallen Arsen, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Silicium, für die wegen der nicht immer genügenden Empfindlichkeit im Funken auch die Ergebnisse im Abreißbogen angeführt werden (Tab. III, S. 431). Bezüglich der verwendeten Analysenlinien und sonstigen wesentlichen Bemerkungen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Durch Einhaltung besonderer Arbeitsbedingungen, wie erhöhte Auflösung, Auswahl besonderer Linien usw., können mit Ausnahme von Schwefel alle genannten Nichtmetalle bei einem Gehalt von mehr als 0,05% spektrographisch auf trockenem Wege im Stahl bestimmt werden. Für Arsen, Phosphor und Schwefel scheint die Anwendung des Abreißbogens und die Anregung im Vakuumgefäß günstige Aussichten zu bieten.

Tabelle III.

Spektrographische Nachweisgrenzen von Nichtmetallen in Eisen und Stahl.

Nichtmetall	Niedrigste Prozentstufe, nachgewiesen durch Funken	Abreißbogen	Nichtmetall	Niedrigste Prozentstufe, nachgewiesen durch Funken	Abreißbogen
As	0,10	0,02	P	2,0	0,05 bis 0,02
B	0,01	0,005	S	5	—
C	0,2	—	Si	0,05	—

Bei den metallischen Elementen liegen im Vergleich zu den Nichtmetallen zahlreiche empfindliche Nachweislinien vor, die zum großen Teil durch Verwendung von Quarzspektrographen herangezogen werden können. Über die Nachweisgrenzen für metallische Legierungsbestandteile in Eisen und Stahl gibt Tabelle IV Auskunft. Wegen der Analysen- und Störungslinien selbst sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Tabelle IV.

Spektrographische Nachweisgrenzen metallischer Legierungsbestandteile im Funkenspektrum von Eisen und Stahl.

Element	Niedrigste Prozentstufe, bestimmt durch Glas-spektrograph	Quarz-spektrograph	Element	Niedrigste Prozentstufe, bestimmt durch Glas-spektrograph	Quarz-spektrograph
Al	0,01	0,05	Nb	0,10	0,1
Co	0,50	0,10	Ni	1,0	0,05
Cr	0,02	0,02	Ta	—	0,2
Cu	1,0	0,1	Ti	0,10	0,005
Mn	0,10	0,01	V	0,10	0,01
Mo	0,01	0,02	W	0,05	1,0

Die Grenze für den Nachweis sämtlicher angeführter Metalle befindet sich also bei etwa 0,1%, wenn die im Glas- und Quarzspektrographen erreichten niedrigsten Werte herangezogen werden. Wo für Sonderfälle niedrigere Erfassungsgrenzen erforderlich sind, z. B. für die Bestimmung von Aluminium und Chrom, ist die Anregung im Abreißbogen oder Hochspannungsbogen heranzuziehen. Bei Aluminium führt außerdem eine Erhöhung der Dispersion zum Ziel.

Bei der rein visuellen Arbeitsweise ohne Zuhilfenahme der photographischen Platte entzieht sich zwar das Gebiet der Wellenlängen unter 3950 Å der Beobachtung, dafür besteht aber eine höhere Empfindlichkeit von Rot bis Grün. Der vereinfachten Ausführung und kürzeren Dauer stehen die größeren Schwankungen der Schätzungsergebnisse gegenüber, weil die bei dem spektrographischen Verfahren gegebene Mitteilung über eine längere Aufnahmezeit wegfällt. Als untere Nachweisgrenzen werden erst solche Gehalte angeführt, die innerhalb einer zum ruhigen

Beobachten und Vergleichen mit den Eisenlinien ausreichenden Teiles noch eine konstante Intensität ergeben. Außer möglichst günstigen sonstigen optischen Bedingungen muß bei der visuellen Arbeitsweise auch eine erhöhte Energiezufuhr angestrebt werden, wodurch das Probegut einer etwas stärkeren Zerstörung anheimfällt. In Tabelle V gibt der Verfasser die mit zwei Spektralapparaten verschiedener Bauart (Heele und Steinheil) im Bogen und im Funken erhaltenen Ergebnisse wieder.

Tabelle V.
Visuelle Nachweisgrenzen der Legierungsbestandteile.

Element	Nachweisgrenzen mit Steinheil-Gerät		Heele-Gerät		Element	Nachweisgrenzen mit Steinheil-Gerät		Heele-Gerät	
	Bogen	Funken	Bogen	Funken		Bogen	Funken	Bogen	Funken
Al	0,01	0,02	0,02	0,20	Ni	0,2	0,5	0,5	1,0
Co	0,05	0,5	0,20	1,0	Ta	0,5	0,5	1,0	1,0
Cr	0,01	0,05	0,01	0,05	Ti	0,01	0,05	0,02	0,1
Cu	0,01	0,02	0,01	0,02	V	0,01	0,01	0,01	0,05
Mn	0,01	0,02	0,01	0,10	W	0,05	0,50	0,20	0,50
Mo	0,01	0,01	0,01	0,02	Si	—	0,20	—	0,50
Nb	0,05	0,1	0,20	0,50					

Hinsichtlich der Wellenlänge der Prüfungslinien, der störenden Linien des Eisenspektrums und der Arbeitsweise lese man in der Originalarbeit nach. Für die Gehalte zwischen 0,01 und 0,1% ist der Bogen in den Fällen zu wählen, bei denen nur dieser eine hinreichende Empfindlichkeit bietet. In der Mehrzahl der Fälle genügt aber der Funken bei genügend hoher Leuchtdichte. Für Sortierungszwecke, für die der Verfasser zwei Beispiele anführt, wo es sich um Gehalte von über 0,1% handelt, genügt die Anwendung des Funkens, der eine geringere Beschädigung des Werkstückes verursacht als der Bogen.

Die mit nicht oder schwach legierten Proben durchgeführten Untersuchungen sind für hochlegierte Werkstoffe noch auszubauen, wobei insbesondere der Vorteil einer höheren Dispersion erwähnt wird.

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen Kupfer von weniger als 0,3% in Eisen und Stahl benutzt G. Bogatzki[1]) die durch Zugabe von Alkalisulfid zu ammoniakalischen KupferII-salzlösungen entstehende Grau-Braun-Färbung. Für die genannten geringen Gehalte ist die Kupfertetramminfarbe selbst zu schwach, um direkt für genaue photometrische Messungen verwendet werden zu können. Die bei Gegenwart größerer Mengen von Elektrolyten (Ammoniumsalze) schnell eintretende Ausflockung des kolloidalen Kupfersulfids wird durch Zusatz von Stärkelösung hinreichend, nämlich für etwa 5 Min., verzögert. Ein wesentlicher Einfluß der Ammoniakkonzentration auf die Färbung

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **14**, 551 (1941).

der kolloidalen Lösung wurde nicht festgestellt. Das Verhältnis Konzentration:Extinktion entspricht dem Beerschen Gesetz. Die üblichen Begleiter Kohlenstoff, Mangan, Silicium, Phosphor und Schwefel stören nicht, ebensowenig Carbidkohle, wenn in Salzsäure gelöst wird. Von den Bestandteilen legierter Stähle sind es Nickel, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Vanadin und Aluminium, die bei der vom Verfasser vorgeschlagenen Arbeitsweise, bei der die Schwefelwasserstoffällung vermieden wird, ganz oder teilweise in das ammoniakalische Filtrat übergehen. Der störende Einfluß des Nickels kann durch Anwendung größerer Ammoniakmengen beseitigt werden. Kobalt wird durch Fällung als KaliumkobaltIII-nitrit beseitigt. Wolfram (bis 20%), Aluminium (bis 2%), Molybdän (bis 6%) und Chrom (bis 20%) stören, soweit für die angegebenen Mengen festgestellt wurde, nicht. Vanadin stört insofern, als sein vierwertiges Ion, das in der sauren Lösung vorhanden ist, beim Ammoniakalischmachen stark reduzierend wirkt. Es vermag $Fe(OH)_3$ in $Fe(OH)_2$ überzuführen, das seinerseits in Ammoniak beträchtlich löslich ist und im ammoniakalischen Filtrat durch Oxydation zu EisenIII-hydroxyd Trübung verursacht. Bei der Entfernung des Kobalts als KaliumkobaltIII-nitrit wird das Vanadin durch das zugegebene Kaliumnitrit jedoch in die fünfwertige Form übergeführt, wodurch die besagte Wirkung wegfällt. Danach gestaltet sich die Arbeitsvorschrift für legierte Stähle, die hier als Beispiel angeführt werden soll, folgendermaßen. 0,4 *g* Stahl werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 10 *ccm* im Verhältnis 1:1 verdünnter rauchender Salzsäure (D 1,19) gelöst; die Lösung wird mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure (D 1,4) oxydiert. Zur Auflockerung des Wolframpulvers wird von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Die Lösung wird dann auf wenige Kubikzentimeter eingedampft, so daß gerade noch eine Salzausscheidung vermieden wird. Zu der noch heißen Lösung gibt man 10 *ccm* gesättigte Natriumacetatlösung und nach Umschütteln 10 *ccm* gesättigte Kaliumnitritlösung. Es wird zunächst vorsichtig und nach dem Nachlassen der starken Schaumbildung stark umgeschüttelt; dann läßt man zur Fällung des Kobalts und zur Oxydation des vierwertigen Vanadins unter häufigem Umschütteln etwa 30 Min. in der Wärme (bei 50°) stehen. Nach dem Erkalten fügt man bis etwa zur Hälfte des Kolbens 25%iges Ammoniak (D 0,91) zu und schüttelt wieder kräftig um. Wenn die Lösung wieder erkaltet ist, füllt man mit 25%igem Ammoniak zur Marke auf und schüttelt nochmals um. Von dieser Lösung werden 50 *ccm* durch ein mit Uhrglas bedecktes Faltenfilter in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen filtriert, wobei die ersten Anteile des Filtrates verworfen werden. Die Stahllösung darf nach dem Auffüllen mit Ammoniak nicht lange stehen bleiben, da sich sonst durch Oxydation Chromat-Ion bildet. Zu dem klaren Filtrat gibt man mit einer Pipette 2 *ccm* einer frisch bereiteten 2%igen Lösung von löslicher Stärke und unmittelbar vor der Messung aus einer Tropfflasche 5 Tropfen gesättigte, farblose Natriumsulfidlösung. Hierzu eignet sich besonders die Jenaer Tropfflasche Nr. 4195, die gleichmäßige Tropfen von etwa 0,05 *ccm* gibt. Die Messung erfolgt bei Verwendung des Leifo-Photometers am besten in der waagerechten Küvette mit 3 *cm* Schicht-

dicke mittels der Quecksilberlampe und unter Zuhilfenahme des Filters Hg 436. Die Messung muß innerhalb 5 Min., vom Augenblick der Natriumsulfidzugabe an gerechnet, beendet sein. Bei höher legierten Stählen kann es vorkommen, daß das ammoniakalische Filtrat trotz richtiger Arbeitsweise nicht völlig farblos ist; in diesem Falle mißt man in Kompensation, zu welchem Zwecke man zunächst die Extinktion der Lösung vor der Zugabe des Natriumsulfids bestimmt, und dann nach Zusatz von 1 Tropfen derselben; unter Zuhilfenahme dieser Werte wird der Extinktionskoeffizient berechnet.

Zur photometrischen Schnellbestimmung des Kobalts in Stählen benutzt H. Pinsl[1]) die Blaufärbung in stark salzsaurer Lösung, bei der Mangan und Nickel nicht stören, während Eisen, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, Kupfer und Titan zuvor durch Zinkoxydfällung beseitigt werden müssen. Zur Verhütung der schädlichen Wirkung der Säuredämpfe werden Küvetten mit Schliffstopfen verwendet. Die größte Absorption einer solchen stark salzsauren Lösung vom Verhältnis 25 Teile Lösung zu 75 Teilen Salzsäure (D 1,19), wie sie der Verfasser als geeignet befunden hat, liegt bei 666 $\mu\mu$; für die Messungen im monochromatischen Licht der Quecksilberdampflampe (Filter Hg 578) ist aber der Wellenbereich von 578 $\mu\mu$ heranzuziehen. Wegen des großen Einflusses der Säurekonzentration ist mit einem stets gleichen Anteil an konzentrierter Säure zu arbeiten, und die Säure muß stets die gleiche Dichte haben. Die Ablesung im monochromatischen Licht ist jedoch nur für hohen Kobaltgehalt von etwa über 20% brauchbar, da die Konzentration der zu messenden Flüssigkeit an Kobalt relativ hoch sein muß und eine Erhöhung der Einwage schon wegen der Zinkoxydfällung Mißstände mit sich bringt. Zur Untersuchung von Schnelldrehstählen nimmt der Verfasser demgemäß die Photometrierung im weißen Licht der Nitralampe im Wellenbereich von 666 $\mu\mu$ vor. Zur Kennzeichnung des Einflusses von Nickel wird mitgeteilt, daß man für 10% dieses Metalles unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen mit Filter S 66 und bei der angegebenen Schichtlänge von 150 *mm* nur eine Extinktion von 0,014 erhält, die gegebenenfalls abzuziehen ist. Der störende Einfluß von Mangan wird durch Reduktion mit ZinnII-chlorid beseitigt. Das in die Lösung gelangende Zinksalz ist ohne Einfluß. Aus der sehr ausführlichen Arbeitsvorschrift sei angegeben, daß zur Durchführung der Bestimmung 0,5 *g* der Probe in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben in 15 *ccm* im Verhältnis 1:1 verdünntem Königswasser gelöst werden; die Lösung wird nahezu zur Trockne eingedampft und nochmals mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) zum Sieden erhitzt, bis keine nitrosen Dämpfe mehr sichtbar sind. Nach Überspülen in einen 500 *ccm*-Meßkolben — die bei der Verdünnung ausfallende Wolframsäure muß rein gelb oder braungelb sein — wird auf 400 *ccm* verdünnt und in der Kälte mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd gefällt. Wenn sich der Niederschlag durch kräftiges Schütteln zusammengeballt hat, filtriert man durch ein 12,5 *cm*-Schnellfilter, wobei man das Filtrat der ersten Filterfüllung verwirft. 25 *ccm* des klaren Filtrates werden in einem mit

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **13**, 333 (1940).

Salzsäure ausgespülten 100 *ccm*-Meßkolben mit 5 *ccm* ZinnII-chloridlösung [150 *g* ZinnII-chlorid in 1 *l* Salzsäure (D 1,19)] und bis nahe zur Marke mit Salzsäure (D 1,19) versetzt; nach dem Abkühlen füllt man mit Salzsäure zur Marke auf. Diese Lösung wird nach Durchschütteln bei aufgesetztem Schliffstopfen in die zuvor mit der Lösung ausgespülte 150 *mm*-Küvette gefüllt und bei aufgesetztem Schliffstopfen photometriert. Bei Gehalten von mehr als 5% Kobalt, die nicht mehr genau genug gemessen werden können, entnimmt man dem Zinkoxydfiltrat entsprechend kleinere Anteile als 25 *ccm* und ergänzt mit destilliertem Wasser auf 25 *ccm*. Bei Gehalten von über 20% Kobalt mißt man mit dem Licht der Quecksilberdampflampe und dem Filter Hg 578; außerdem wird die Lösung statt in einen 500 *ccm*-Kolben in einen 250 *ccm*-Meßkolben übergespült. Die Eichkurve für die Extinktionswerte wurde durch Lösen von kobaltfreiem Flußstahl und Zugabe von nickelfreiem KobaltII-chlorid aufgestellt. Es muß streng darauf geachtet werden, daß stets Salzsäure derselben Konzentration verwendet wird, was man durch Nachprüfen der Dichte kontrolliert. Die Genauigkeit der Methode beträgt für Gehalte bis 20% $\pm$ 0,15%, für solche von 20—50% $\pm$ 0,25%; zu ihrer Ausführung braucht man etwa 40 Min.

Die Rosafärbung einer Kobaltamminkomplexverbindung ziehen E. Bischof und G. Geuer[1]) zur photometrischen Kobaltbestimmung in Stählen heran. Die übrigen Legierungsbestandteile des Stahles werden in der Mehrzahl durch Zinkoxydfällung beseitigt. Um zu verhindern, daß das in Lösung bleibende Mangan sich bei der darauffolgenden Oxydation der ammoniakalisch gemachten Lösung als Braunstein ausscheidet, wird Ammoniumchlorid zugesetzt. Nickel stört nach den Beobachtungen der Verfasser bei einem Gehalt bis zu 1% nicht; bei größeren Mengen muß dessen Gehalt genau bekannt sein, damit man den Extinktionswert des Nickelkomplexes von der Gesamtextinktion abziehen kann. Eichkurven für Kobalt- und Nickelstähle sind der Veröffentlichung beigefügt.

W. M. Swenigorodskaja[2]) bestimmt das Kobalt in Eisen-Nickel-Erzen nach der Rhodanmethode, wozu die schwach saure Lösung der Substanz zunächst so lange mit einer wäßrigen Natriumpyrophosphatlösung versetzt wird, wie sie noch eine Reaktion mit Ammoniumrhodanid gibt. Nach Zugabe der zur Kobaltbestimmung erforderlichen Menge Ammoniumrhodanid wird noch die Hälfte der schon zugegebenen Menge Natriumpyrophosphat zugesetzt. Dann wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Aceton verdünnt und colorimetriert.

Zur photometrischen Schnellbestimmung von Silicium in Stählen geben R. Weihrich und W. Schwarz[3]) ein Verfahren an, das auf der durch die Reaktion von gelöster Kieselsäure mit Ammoniummolybdat verursachten Gelbfärbung beruht[4]). Die durch das Eisen-

[1]) Angew. Chem. **54**, 238 (1941). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1350 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**. II, 4542 (1939). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **14**, 501 (1940/41). — [4]) F. Parmentier, vgl. diese Ztschrft. **81**, 60 (1930); H. Pinsl, Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 97 (1934/35); **9**, 223 (1935/36); **10**, 139 (1936/37).

hervorgerufene Färbung wird auf Grund einer von H. Pinsl[1]) gemachten Beobachtung durch Zugabe von Natriumfluorid beseitigt. Durch den Zusatz des Natriumfluorids wird auch Ammoniumphosphormolybdat ganz oder teilweise entfärbt. Das von den Verfassern auf das genaueste für verschiedene Stahlsorten ausgearbeitete Verfahren eignet sich besonders für Vorproben und für rasche Einzelbestimmungen, jedoch nicht für Massenanalysen wegen der notwendigen Einhaltung vieler Einzelheiten und genauer Beachtung der Zeiten. Es kommt in Betracht für Stähle mit einem Siliciumgehalt bis zu 4%; auf sehr hoch legierte Chrom-, Wolfram- und Chrom-Molybdän-Stähle ist es nicht anwendbar. Damit in allen Fällen brauchbare Werte erhalten werden, ist die durch Ammoniummolybdat gefärbte Stahllösung nach dem Kompensationsverfahren photometrisch auszumessen, da der colorimetrische Farbenvergleich auch im Colorimeter zu ungenaue Werte liefert. Die Verfasser benutzten das Pulfrich-Stufenphotometer der Firma C. Zeiss, Jena, mit Hagephotlampe und Küvettenwechselvorrichtung unter Verwendung des Blaufilters Hg 436. Zur Kennzeichnung der Empfindlichkeit des Verfahrens weisen die Verfasser darauf hin, daß die Stärke der Gelbfärbung der Silicomolybdatverbindung in hohem Maße sowohl von der Einwirkungszeit des Ammoniummolybdats als auch von der Säurekonzentration abhängig ist.

Zur Eisenbestimmung in Ferrovanadin benutzen W. W. Stepin und N. W. Musowskaja[2]) die von W. W. Stepin[3]) schon für mikrochemisches Arbeiten vorgeschlagene Methode der Titration mit Ammoniumvanadat in Gegenwart von Phenylanthranilsäure als Indikator. Hierzu werden 0,25 *g* der Substanz in 40 *ccm* im Verhältnis 1:3 verdünnter Schwefelsäure gelöst; nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure und einigen Tropfen Flußsäure versetzt und bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht. Der Rückstand wird mit 100—150 *ccm* heißem Wasser verdünnt, die Lösung mit Ammoniumpersulfat oxydiert und bei 70—80° etwa 20 Min. lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat von dem dabei erhaltenen Niederschlag wird durch Kochen unter Hindurchleiten von Kohlendioxydgas vom Schwefelwasserstoff befreit. Nach dem Erkalten im Kohlendioxydstrom wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure (im Verhältnis 1:1 verdünnt) versetzt, bis sie etwa 6—7fach normal ist. Dann gibt man 2—3 *ccm* 0,001 n-Phenylanthranilsäure-Lösung zu und titriert mit Ammoniumvanadat bis zur bleibenden Violettfärbung.

Zur Kontrolle der Anreicherung von Eisen aus den eisenhaltigen Quarziten von Krivoi-Rog behandelt A. T. Tscherny[4]) das Untersuchungsmaterial während 1—2 Stdn. mit konz. Salzsäure (D 1,19); hierbei wird alles Eisen außer dem zweiwertig an Kieselsäure

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 223 (1935/36). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 861 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112, I**, 673 (1941). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 262 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111, II**, 1907 (1940). — [4]) Berg-Journal (russ.) **115**, Nr. 2, 62 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110, II**, 1133 (1939).

gebundenen gelöst. Zur Feststellung des aus Magnetit stammenden Anteiles wird dieses Erz auf nassem magnetischen Wege mit einer Feldstärke von 600—700 Gauß abgetrennt.

Wegen der Bedeutung der Schlacke für die im Siemens-Martin-Ofen stattfindenden Vorgänge befaßt sich E. Diepschlag[1]) mit den Bestimmungsmöglichkeiten wichtiger Komponenten der Schlacke. Die Bestimmungsverfahren für die Grundbestandteile wie Kieselsäure, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Manganoxyd, Eisen und Phosphorsäure sind die allgemein üblichen. Es wird aber auf einige Fehlerquellen hingewiesen; so können die Kieselsäurewerte infolge Fluorgehaltes der Schlacke zu niedrig ausfallen. Bei schwefelreichen Schlacken reduziert der beim Lösen in Säuren entstehende Schwefelwasserstoff das EisenIII- zu EisenII-Ion, so daß hierfür zu hohe Werte gefunden werden können. Auch muß darauf geachtet werden, ob die Schlacke im Ofen überall die gleiche Zusammensetzung hat. Ferner wurde festgestellt, daß der Zutritt von Luft zu den entnommenen Proben eine Erhöhung des Gehaltes an dreiwertigem Eisen bewirkt. Die Bestimmung des Eisens in seinen verschiedenen Oxydationsstufen zerfällt in die des Gesamteisens, des metallischen Eisens und des zweiwertigen Eisens. Mangels eines zuverlässigen Bestimmungsverfahrens für das dreiwertige Eisen wird dessen Menge aus diesen Werten berechnet. Für die Bestimmung des metallischen Eisens wählte der Verfasser das genügend zuverlässige und einfach zu handhabende Kupfersulfatverfahren[2]). Es ist jedoch zu beachten, daß das Kupfersulfatverfahren nicht einwandfrei arbeitet, wenn die Eisenteilchen zu grob sind oder die Schlacken freien Kalk enthalten, weil das Eisen durch diesen teilweise als Hydroxyd ausgefällt wird. Man kann diese Fehler beseitigen, wenn man die Probe vor der Analyse mit dem Magneten auszieht und, um die Wirkung des Calciumoxydes zu beseitigen, die alkalisch reagierende Lösung mit verdünnter Essigsäure schwach ansäuert. Zur Feststellung des als solches frei vorhandenen EisenII-oxydes werden 2 *g* fein pulverisierte Substanz in einem flachen Porzellanschiffchen 2 Stdn. bei 600° im elektrischen Ofen mit trockenem Wasserstoffgas behandelt, wobei das EisenII-oxyd reduziert und nach dem Kupfersulfatverfahren zusammen mit dem ursprünglich vorhandenen Metall bestimmt wird.

Die Bestimmung des freien Kalkes nahm der Verfasser nach dem von ihm schon früher angegebenen Glycerinverfahren[3]) vor, das darauf beruht, daß Calciumoxyd in Glycerin löslich ist und das gebildete Calciumglycerat in alkoholischer Lösung mit Ammoniumacetat titriert werden kann. Eine qualitative Probe auf freies Calciumoxyd besteht darin, daß man eine Schlackenprobe mit 5 *g* Phenol und 5 *ccm* Nitrobenzol mischt. Unter dem Mikroskop sieht man nach einiger Zeit bei Anwesenheit von Kalk weiß glänzende, nadelige Krystalle von Calciumphenolat. Hinsichtlich der zahlreichen Analysentabellen und der auf den Ergebnissen be-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **14**, 421 (1940/41). [2]) F. Petzold, vgl. diese Ztschrft. **124**, 50 (1942). [3]) E. Diepschlag und A. Matting, vgl. diese Ztschrft. **88**, 160 (1932).

ruhenden Berechnungen und Rückschlüsse auf den Schlackenaufbau und den Reaktionszustand einzelner Komponenten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

L. G. Stadler und I. M. Bessonow[1]) haben eine Schnellmethode zur Untersuchung der basischen Martinschlacke auf Kalk, Mangan und Eisen angegeben. Zur Bestimmung des Calciumoxyds scheiden sie das Mangan nach Williams-Hampe[2]) ab, führen das Eisen in die Weinsäurekomplexverbindung über, worauf das Calcium als Oxalat gefällt und dieses mit Permanganat titriert wird. Das Mangan wird nach R. Lang[3]) und das Eisen nach Reinhardt-Zimmermann bestimmt.

A. T. Sweschnikow und T. W. Boretzkaja[4]) beschäftigen sich mit der Frage der Genauigkeit der Calciumbestimmung in Gußeisen und kommen zu der Feststellung, daß ohne vorherige Abtrennung des Eisens nur dann eine befriedigende Genauigkeit erreicht wird, wenn der Calciumgehalt nicht unter 0,4% liegt. Wenn das Eisen erst abgetrennt wird, was die Verfasser durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung und Fällung durch Neutralisation mit Ammoniak vornehmen, können auch geringere Mengen von Calcium noch einwandfrei bestimmt werden.

B. A. Ssossnowski[5]) erzielt eine wesentliche Beschleunigung bei der Bestimmung der Kieselsäure und des Eisens in Eisenerz (Agglomerat) dadurch, daß er 0,5 *g* der fein pulverisierten Probe mit 1,5 *g* Eschka-Mischung in einem Platintiegel bei Temperaturen bis zu 1050° erhitzt. Die erhaltene Masse wird anschließend mit Salzsäure behandelt und die Kieselsäure wie üblich abgeschieden. Im Filtrat von der Kieselsäure wird das Eisen nach Reduktion durch ZinnII-chlorid mit Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Diphenylamin als Indikator titriert.

Zur Schnellbestimmung von Silicium in Eisen und Stahl bringt R. Ishii[6]) eine für diesen Zweck neuartige Methode in Anwendung, indem er die beim Lösen der Probe in Salzsäure erhaltene Kieselsäure durch Zentrifugieren zum Absetzen bringt und an Hand einer Eichkurve aus dem Volumen des Niederschlages dessen Gewichtsmenge ermittelt. Bei Anwesenheit von mehr als 3% Silicium schwimmt die Kieselsäure, besonders wenn man beim Lösen anfänglich eine stärkere als doppelt normale Salzsäure verwendet, leicht oben auf der Flüssigkeit und läßt sich schwer abscheiden. Der Verfasser geht in diesem Falle deshalb so vor, daß er 1 *g* der Probe zunächst mit 10 *ccm* etwa 2 n-Salzsäure bis zur weitgehenden Auflösung erwärmt und dann 10 *ccm* etwa 20%ige Säure zugibt. Unter dauerndem Erhitzen wird noch 1 *ccm* konz. Salpetersäure zugegeben und bis auf ein Volumen von 1—2 *ccm* eingedampft. Nach

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1138 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110** II, 1133 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 320 (1930). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **84**, 135 (1931). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1428 (1938); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 256 (1940). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 867 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1342 (1939). — [6]) Scientific Papers Tokio **36**, 491 (1939).

Zugabe von etwa 5 *ccm* konz. Salzsäure wird wieder auf 1—2 *ccm* eingeengt. Die Salpetersäure muß vollständig entfernt werden, da ihre Gegenwart eine Volumenverminderung des Kieselsäureniederschlages verursacht. Der Rückstand wird mit 20 *ccm* Wasser aufgenommen und in ein Zentrifugiergefäß von etwa 25 *ccm* Inhalt mit 10 *cm* Höhe und 3 *cm* Durchmesser gebracht. An seinem unteren Ende ist das Gefäß in bekannter Weise konisch verjüngt und mit entsprechend eingeteilter Kubikzentimeterskala versehen. Unter den vom Verfasser eingehaltenen Arbeitsbedingungen entspricht 1,0 *ccm* 1,1%. Das Gefäß wird dann 1 Min. bei 1000 Umdr./Min. zentrifugiert, nach einer weiteren Minute wird abgelesen. Die Eichung erfolgte durch Anwendung des Verfahrens auf Stähle mit bekanntem Siliciumgehalt und unter Zugabe von Natriumsilicat. Für wolframhaltige und in Salzsäure schwer lösliche Legierungen ist das Verfahren nicht brauchbar, das übrigens, besonders bei niedrigem Gehalt, in einigen Fällen Abweichungen bis zu 10% von den auf gravimetrischem Wege gefundenen Werten ergab. Um auch Siliciumgehalte von weniger als 0,1% zu erfassen, muß das angegebene Verfahren, wie derselbe Verfasser in einer späteren Ausführung mitteilt[1]), etwas abgeändert werden. Nach Zugabe der 5 *ccm* konz. Salzsäure wird in diesem Falle ganz zur Trockne verdampft und der Rückstand unter Rühren mit 2 *ccm* 20%iger Salzsäure und 18 *ccm* Wasser aufgenommen. Nach dem Zentrifugieren erhält man dann z. B. bei einem Siliciumgehalt der 1 *g*-Probe von 0,02% 0,00 *ccm*, von 0,03% 0,01 *ccm*, von 0,04% 0,02 *ccm*, von 0,05% 0,03 *ccm*, von 0,06% 0,05 *ccm*, von 0,10% 0,09 *ccm*, von 0,15% 0,14 *ccm* Niederschlag.

A. G. Bogdantschenko[2]) bringt zur Bestimmung des Siliciums in Ferrowolfram die Wolframsäure als komplexe Säure $H_3PO_4 \cdot 12\,WO_3$ mit Phosphorsäure in Lösung und bestimmt das Silicium auf dem üblichen Wege nach H. Rubricius[3]). Die Substanz wird in einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure gelöst. Die Bestimmung des Wolframs nimmt der Verfasser in einer anderen Einwage nach Lösen in einem Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure auf volumetrischem Wege aus dem Niederschlag der Wolframsäure vor.

S. N. Schkotowa[4]) löst zur Schnellbestimmung von Phosphor in Stahl 2 *g* der Probe in Salpetersäure (1:1,5), oxydiert unter Kochen mit 3—4 *ccm* 4%iger Permanganatlösung und zerstört das überschüssige Permanganat durch Natriumnitrit. Dann wird zur Entfernung der Stickoxyde wieder gekocht. Die Phosphorsäure wird nach Zusatz von Ammoniumnitrat mit Ammoniummolybdatlösung unter Schütteln gefällt und die noch heiße Lösung nach 1 Min. langem Schütteln durch ein aus Papierbrei und Watte hergestelltes Filter filtriert. Das mit 0,25%iger neutraler Natriumnitratlösung ausgewaschene Filter wird in einem Kolben mit Wasser und einer abgemessenen Menge Alkalilauge versetzt

[1]) Scientific Papers Tokio **37**, 143 (1940). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1425 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4541 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 224 (1913). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 1419 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4288 (1939).

und der Überschuß an Lauge gegen Phenolphthalein mit Salpetersäure zurücktitriert.

O. Quadrat und Vl. Vcělák[1]) haben den Fehler festgestellt, der bei der gravimetrischen Phosphorbestimmung in Eisenhüttenprodukten entsteht, wenn man die salpetersaure Lösung der Probe nur einmal zur Trockne dampft und nur einmal mit Molybdatlösung fällt. Nach ihrer Feststellung fallen hierbei die Ergebnisse um etwa 0,5% zu hoch aus. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und einmaliger Fällung liegen die Resultate um 8,3% zu hoch.

S. Mischonsniky[2]) gibt zwei Methoden zur Schnellbestimmung von Zinn in Stahl und Gußeisen an, und zwar eine gewichts- und eine maßanalytische. Bei der gewichtsanalytischen Arbeitsweise wird die Einwage in 20%iger Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Abfiltrieren des Unlöslichen so weit verdünnt, daß sie etwa normal wird. Zur Oxydation werden 10 *ccm* einer EisenIII-chloridlösung, die im Liter 1 *g* Eisen enthält, zugegeben, worauf 10—15 Min. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung erwärmt man einige Minuten auf 90°, kühlt dann wieder auf 60° ab und filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Natronlauge, die 200 *g* des Hydroxyds im Liter enthält, gekocht, dann verdünnt und noch warm filtriert; der auf dem Filter bleibende Rest wird mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird salzsauer gemacht und durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit. Durch Ammoniak in geringem Überschuß von 2—3 *ccm* fällt man daraus das Zinn als Hydroxyd aus. Man läßt die Fällung 15—18 Stdn. in der Wärme stehen — wodurch die Bezeichnung „Schnellbestimmung" allerdings illusorisch wird (A. E.) —, filtriert und wäscht den Niederschlag erst mit kalter, 10%iger Ammoniumchloridlösung und dann mit Wasser aus. Der Niederschlag wird als ZinnIV-oxyd zur Wägung gebracht, nachdem mitgeführte Kieselsäure durch Behandeln mit Flußsäure und Schwefelsäure beseitigt worden ist. Das etwa im Niederschlag vorhandene Eisen wird, nach Aufschluß des geglühten und gewogenen Oxydes mit Bisulfat, titrimetrisch bestimmt. Auch Molybdän wird durch Titration zurückbestimmt. Die Methode eignet sich besonders für Reihenuntersuchungen; die Resultate weisen Fehler von ± 0,008% bei einem Gehalt von 0,016—0,5% auf. Für die Zinnbestimmung auf maßanalytischem Wege löst der Verfasser die Probe in Salzsäure unter Hindurchleiten von Kohlendioxyd und unter Kühlen. Nach beendeter Lösung werden sofort Eisenchloridlösung (0,1 *g* Eisen/*l*), Kaliumchloridlösung (250 *g*/*l*) und Titantrichlorid zugefügt. Der Überschuß daran wird mit Eisenchlorid zurücktitriert bis zur Rosafärbung, die durch 0,5 *ccm* Eisenchloridlösung in Rotfärbung übergeht. Der Titer der unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln aufbewahrten TitanIII-chloridlösung soll etwa 0,0002 *g* Eisen je Kubikzentimeter betragen; für Mengen von über 4 *mg* Zinn ist sowohl die Konzentration

[1]) Congr. Chim. ind. Nancy **18**, II, 631 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3608 (1939). — [2]) Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 438 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4541 (1939).

der Eisenchloridlösung als auch diejenige der Titanchloridlösung doppelt so hoch zu wählen. Molybdän, Titan und Chrom in größerer Menge stören, während Arsen, Nickel, Kupfer usw. ohne Einfluß sind. Die Fehlergrenze dieses Verfahrens liegt bei $\pm$ 0,08% für Mengen von 0,022 bis 0,325% Zinn. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Edith Nadler.

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse. J. B. Niederl, V. Niederl, R. H. Nagel und A. A. Benedetti-Pichler[1]) haben einen Weg gefunden, um die quantitative organische Mikro-Elementaranalyse ohne Mikrowaage ausführen zu können. Die früheren Versuche, den Gebrauch einer Mikrowaage zu umgehen, blieben dabei unberücksichtigt. Es wurde eine gewöhnliche Analysenwaage nach der Arbeitsweise von J. B. Niederl und V. Niederl[2]) für die Analysen vorbereitet:

Die 5 *mg*-Marke zur äußersten Linken am Waagebalken wird als neue Nullmarke festgesetzt, so daß die alte Nullmarke nun zur 5 *mg*-Marke und die alte 5 *mg*-Marke zur äußersten Rechten nun neue 10 *mg*-Marke wird; die Unterteilungen werden nicht beachtet. Der Reiter wiegt 5 *mg*. Die Waage wird nun so justiert, daß sie auf den Nullpunkt einspielt, wenn der Reiter auf der neuen Nullmarke sitzt. Die Bestimmung der Empfindlichkeit erfolgte nach dem oben zitierten Werk mit und ohne Belastung. Sie ergab für die zur Verwendung gelangende Waage den Wert von 0,220 *mg* für den Teilstrich der Skala, bzw. 0,022 *mg* als Ablesegenauigkeit. Die Genauigkeit wurde durch Auflage einer 10 *g*-Belastung auf beide Waagschalen und durch Ausführung von zwei Wägereihen im Lauf von 2 Stdn. bestimmt. In Reihe A wurden die Gewichte sowie der Reiter nach jeder Wägung aufgehoben und möglichst genau wieder auf denselben Platz zentral niedergesetzt; in Reihe B wurden die Gewichte ziemlich exzentrisch aufgelegt, da beim praktischen Arbeiten ja beide Fälle vorkommen dürften; aus den erhaltenen Werten wurden nun die Mittelwerte errechnet, die genau den Multiplikationsfaktor 0,022 für den geschätzten Teilstrich der Skala ergaben. Die ganze Wägung wird genau wie auf einer Mikrowaage durchgeführt, wobei die zehntel und hundertstel Milligramme durch Multiplikation der auf der Skala abgelesenen Werte mit dem Faktor 0,022 erhalten werden. Ebenso wurde die Arbeitsmethodik bis auf ganz minimale Abänderungen (Erhöhung der Verbrennungsdauer besonders bei Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen nach Dumas) beibehalten.

Die Arbeitsmethodik wird an einer Reihe von Beispielen mit experimentellen Daten belegt, die, durchweg mit Einwagen von 10 *mg* durch-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 412 (1939). — [2]) Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis (1938).

geführt, sehr gute Ergebnisse zeigen. Bei der Mikro-Dumas-Bestimmung mußte die Blasenzahl auf eine Blase je Sekunde herabgesetzt werden. Die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung wurde so abgeändert, daß die Einwage im Schiffchen 7—8 *cm* vor die Füllung des Verbrennungsrohres gebracht, der Ofen auf 700—750° gehalten und die Substanz langsam aus dem Schiffchen bis in die Füllung destilliert wurde. Bei Stockungen im Verbrennungsrohr, die sich im Ausfließen des Wassers aus der Mariotteschen Flasche zu erkennen geben, muß man die Verbrennung langsamer gestalten und die Verbrennungsdauer von 15 auf 25 Min. erhöhen. Sobald alle Substanz verdampft ist, rückt man den Brenner in der gewohnten Weise vor; während der gesamten Dauer der Verbrennung und der Austreibungsperiode soll das capillare Ende des Verbrennungsrohres mittels eines erwärmten Drahtnetzes warmgehalten werden, um die Ansammlung von Wasser zu vermeiden. Die gesamte Verbrennungsdauer beträgt so 60 Min. und erfordert 300 *ccm* Sauerstoff. Zu Molekulargewichtsbestimmungen wurden Einwagen von 2—3 *mg* verwendet und diese mit der 10fachen Menge Campher gemischt; die verwendeten Röhrchen sollen einen Innendurchmesser von 3 *mm* an der Basis haben.

Edith Nadler.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Kohlenhydrate. L. Komarowa[1]) legt eine genaue Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung von Kohlenhydraten und Kohlenhydratgemischen vor (hauptsächlich Glucose, Fructose, Saccharose und Maltose). In der Originalarbeit befindet sich ein besonderes Schema eines Analysenganges zur Gehaltsbestimmung von Kohlenhydraten in Gemischen.

Glucose, Lactose, Mannit, Saccharose und Maltose können nach H. v. Fehling, M. Rübner[2]) und Gotton[3]) unterschieden werden. So ist P. Je. Sankowski[4]) die chemische und mikroskopische Identifizierung von Kohlenhydraten gelungen. Glucose und Lactose geben mit Ammoniummolybdatlösung und Salzsäure Blaufärbung, Saccharose und Mannit können nach Inversion mit Salzsäure nach Fehling unterschieden werden. 5%ige Lösungen von Maltose ergeben $(\alpha)_D = +13^0$, 5%ige Lösungen von Glucose und Lactose ergeben $(\alpha)_D = +5^0$, 5%ige Lösungen von Saccharose ergeben $(\alpha)_D = +6{,}1^0$. Unter dem Mikroskop besteht Mannit im Wassertropfen aus langen Vierkantkrystallen, Maltose aus dünnen Nädelchen, Lactose, Glucose und Saccharose sind nicht charakteristisch geformt. In einem Medium, in dem keine Krystallisationshindernisse vorliegen, lieferte Lactose beim Eindampfen mit Salpetersäure charakteristische Schleimsäurekrystalle; aus Mannitlösungen wachsen beim Eindampfen Krystalle in Fächerformen.

R. M. Hixon und Vera Dawson Martin[5]) beschreiben einen

[1]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 7, 33 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 483 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **24**, 477, 603 (1885). — [3]) Pharm. Zentralhalle **38**, 745 (1897). — [4]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 5, 14 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3048 (1937.) — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 395 (1939).

Elektrodialysierapparat für Stärke. Nachdem verschiedene Apparate, z. B. der von T. C. Taylor und J. C. Keresztesy[1]) und der von A. Löddesöl[2]) modifizierte Apparat von Wo. Pauli[3]) versucht worden sind, werden nun an eine Vorrichtung, die sämtliche Ionen entfernt und die Koagulation des Kohlenhydrats bewirkt, folgende Ansprüche gestellt:

1. Die Kapazität der Apparatur muß ziemlich groß sein, da die angewendete Stärkelösung nur ungefähr 1%ig sein darf;

2. zur Erzielung einer hohen Stromdichte, die wegen der geringen Leitfähigkeit der Stärkelösungen notwendig ist, müssen die Elektroden groß sein;

3. die Anode kann zur Ersparung von Platin aus sehr dünnen Folien bestehen, Graphit oder basische Metalle dürfen nicht verwendet werden;

4. zur leichten Reinigung muß die Vorrichtung gut zerlegbar sein;

5. die Elektrodenkammern sollen klein sein, um geringe Elektrolytmengen von der Stärke trennen zu können.

Die verwendete Apparatur ist im Original abgebildet.

Die innere Zelle besteht aus einem Glaszylinder von ungefähr 1500 *ccm* Inhalt, über dessen beide Enden Pergamentwände gespannt werden; dieser Glaszylinder wird zwischen zwei Glasplatten (welche ungefähr 20 *cm* im Quadrat messen sollen) mittels Bolzen gespannt; als Zwischenlage kommen 3 *mm* starke Gummiringe zur Verwendung, um zwischen der Pergamentwand und den Glasscheiben einen freien Raum zu schaffen. Dieser Raum hat ungefähr 75 *ccm* Inhalt; die Elektroden werden mittels Glasstäben und Gummibändchen gegen die Glaswände gepreßt. Die Stromanschlüsse führen durch kleine Löcher in den Glasplatten zu den Elektroden und werden durch Gummibändchen gehalten. Die positive Elektrode (14,38 × 16,25 × 0,0025) ist aus Platinblech, die negative aus Kupfer. Der Zugang zu den Elektrodenkammern führt durch kleine Glasröhrchen, die durch Stopfen in Löcher in den Glasplatten eingeführt werden. Mittels eines Schlauches werden an diese Glasröhrchen Trichter angesetzt, durch die eine leichte Füllung und Entleerung der Elektrodenkammern bewirkt werden kann.

Als Stromquelle kann jeder direkte Strom dienen; es müssen sich Spannungen von 0—500 Volt bei ungefähr 100 Milliampère Stromstärke einstellen lassen können. Das Fortschreiten des Prozesses wird durch Titration der Elektrodenflüssigkeit und Messung der Spannung und Stromstärke verfolgt.

Eine der Arbeit beigefügte Tabelle zeigt den Verlauf einer Dialyse von 1%iger Getreidestärkelösung; im Verlauf von 4—5 Stdn. wird die Spannung von 200 auf 500 Volt gesteigert, wobei die Stromstärke niemals 100 Milliampère übersteigen soll.

Eine Mikrobestimmung der Hexosane beschreibt S. M. Strepkov[4]). Hexosane werden vorerst durch 2%ige Schwefelsäure zu Hexosen

[1]) Ind. Eng. Chem. **28**, 502 (1936). — [2]) Journ. Americ. Soc. Agron. **24**, 74 (1932). — [3]) Biochem. Ztschrft. **152**, 355 (1924). — [4]) Biochem. Ztschrft. **289**, 295 (1937).

hydrolysiert, die dann der Vergärung unterworfen werden. Glucose, Fructose und Mannose werden nämlich durch Hefe (Saccharomyces cerev.) innerhalb 3 Stdn. vollständig vergoren, während Galactose in dieser Zeit nicht angegriffen wird. Ihre Vergärung erfolgt erst nach Zusatz von Phosphat; es bildet sich dabei Hexosekaliumphosphat, das reduzierende Eigenschaften besitzt und durch Bleitetraacetat niedergeschlagen wird. Unter diesen Bedingungen sind 0,5 *mg* in 10—12 Stdn. quantitativ vergärbar; bei höheren Konzentrationen nimmt die Vergärung entsprechend mehr Zeit in Anspruch. Ferner wurde noch die Reaktionsfähigkeit von Mannose und Galactose in Vergleich mit Glucoselösungen untersucht. Zur Ausführung der Reaktion benötigt man folgende *Reagenzien:*

1. 2%ige Schwefelsäure. 2. 5%ige Natronlauge. 3. 0,02 n-Lösung von KaliumeisenIII-cyanid, dargestellt aus 1,65 *g* KaliumeisenIII-cyanid und 10,6 *g* Natriumcarbonat je Liter. 4. Reagens für die Fällung des EisenII-cyanids: Vor der Analyse werden 50 *ccm* 10%ige Zinksulfat-lösung mit dem gleichen Volumen 5%iger KJ-Lösung versetzt. 5. 3%ige Essigsäure. 6. 0,02 n-Thiosulfatlösung. 7. 1%ige Stärkelösung, mit Kochsalz gesättigt. 8. 5%ige Bleiacetatlösung. 9. 10%ige Natriumsulfatlösung. 10. 5%ige Dinatriumhydrogenphosphatlösung (Na_2HPO_4).

Ausführung der Analyse: Man kocht die Probe nach Entfernung von Stärke, Inulin und Pektin mit 15 *ccm* 2%iger Schwefelsäure 30 Min. lang, saugt ab und kocht abermals mit Schwefelsäure 20 Min. Nach abermaligem Absaugen wäscht man den Rückstand mit 20—25 *ccm* heißem Wasser, kühlt das Hydrolysat ab, neutralisiert mit Natronlauge, setzt tropfenweise eine 5%ige Lösung von Bleiacetat zu und filtriert den Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen mit 5—10 *ccm* kaltem Wasser entfernt man den Überschuß des Bleis mit Natriumsulfat und filtriert in einen Kolben. Von diesem Hydrolysat nimmt man drei Proben von je 2 *ccm*. Man bestimmt

a) nach dem Auffüllen auf 10 *ccm* die gesamte reduzierende Substanz;

b) nach Zusatz von 50 *mg* Hefe und 1 Tropfen einer 5%igen Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat wird im Thermostaten bei 30° 12 Stdn. vergoren. Dann gibt man 1 Tropfen 5%ige Bleiacetatlösung und nach dem Durchmischen 1 Tropfen 10%ige Natriumsulfatlösung zu. Hierauf bestimmt man die Menge reduzierender Substanzen, die nach der Vergärung der Hexosen zurückbleiben.

c) In der dritten Probe wird die Galactose durch Vergarung ohne Phosphat bestimmt.

Um die Selbstgärung der Hefe auszuschalten, wird diese gewaschen und knapp vor der Verwendung 30 Min. bei 30° im Thermostaten gehalten. Nach erfolgter Vergärung wird abgenutscht, die Probe in ein Meßreagensglas gespült und auf 10 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung nimmt man 2 *ccm*, versetzt sie mit 2 *ccm* alkalischer KaliumeisenIII-cyanidlösung, mischt, stellt für 15 Min. ins siedende Wasserbad, kühlt dann 2 Min. lang ab, fügt zur Fällung des EisenII-cyanids 3 *ccm* Reagens hinzu, säuert mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure an und titriert das in Freiheit

gesetzte Jod mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung. Den Titer der Kalium-eisenIII-cyanidlösung muß man durch Kontrollbestimmungen, die so wie die Hauptbestimmung durchgeführt werden, ermitteln.

Die Berechnung des Hexosangehaltes geschieht folgendermaßen:

1. Gesamtmenge der reduzierenden Stoffe A *ccm* 0,02 n-Thiosulfatlösung;

2. Restreduktion (Pentosen nach der Vergärung der Hexosen) = B *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung;

3. Reduktion (Pentosen und Galactose) nach der Vergärung der Mannose = C *ccm* 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtmenge der Hexosen} &= A - B, \\ \text{Mannose} &= A - C, \\ \text{Galactose} &= C - B. \end{aligned}$$

Die Menge der Hexosen errechnet man in folgender Weise:

$$\text{Mannose} = 0{,}358\,\frac{a - b}{a}$$

$$\text{Galactose} = 0{,}381\,\frac{a - b}{a}$$

(a und b sind die Anzahl der Kubikzentimeter 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung der Kontroll- bzw. der Experimentalbestimmungen). Den Hexosangehalt in 2 *ccm* Lösung bestimmt man durch Multiplikation der Hexosenmenge mit 0,9 nach zwei in der Arbeit angegebenen Tabellen.

Einen Bericht über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Ketosen (Monosacchariden) geben F. Rappaport und I. Reifer[1]). Zur Bestimmung von Dioxyaceton oder von Fructose verfährt man folgendermaßen: Man oxydiert die Ketose in saurer Lösung mittels Perjodats zu Formaldehyd und Ameisensäure. Nach Zusatz eines Phosphatpuffers, der das inaktive Jodat ausschaltet, titriert man das überschüssige Perjodat mit Thiosulfat zurück.

Reagenzien: 1. 0,1%ige Kaliumperjodatlösung. Man löst ungefähr 1 *g* krystallisiertes Kaliumperjodat in 800 *ccm* destilliertem Wasser im Literkolben auf dem siedenden Wasserbad und füllt mit Wasser auf 1000 *ccm* auf. 2. 5%ige Schwefelsäure. 2,9 *ccm* konz. Schwefelsäure werden mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. 3 Teile des Reagenses 1 werden vor dem Gebrauch mit 2 Teilen des Reagenses 2 gemischt. 3. 12%ige Lösung von sekundärem Kaliumphosphat. 4. Reinstes Kaliumjodid. 5. 0,02 n-Thiosulfatlösung. 6. 0,25%ige Stärkelösung.

Ausführung: Genau abgemessene Mengen der Probelösung werden in Hagedorn-Jensen-Reagensgläsern — außerdem werden praktischerweise drei Leerversuche angesetzt — mit je 5 *ccm* der sauren Perjodatlösung 15 Min. im kochenden Wasserbad erwärmt, danach abgekühlt und je 4 *ccm* der obigen Kaliumphosphatlösung hinzugefügt; nun mischt

[1]) Mikrochim. Acta 2, 273 (1937).

man durch, setzt ein Körnchen Kaliumjodid zu, mischt abermals durch und titriert mit Thiosulfat unter Zusatz von Stärke auf Farblos.

Die Berechnung erfolgt für:

mg% Dioxyaceton = ($Na_2S_2O_3$-Verbrauch des Leerwertes — $Na_2S_2O_3$-Verbrauch des Vollwertes) × 227;

mg% Fructose = ($Na_2S_2O_3$-Verbrauch des Leerwertes — $Na_2S_2O_3$-Verbrauch des Vollwertes) × 114.

Die empirischen Faktoren für Dioxyaceton bzw. Fructose sind 227 bzw. 114 gegen 225 bzw. 112,5 der Theorie.

Die Verfasser diskutieren ferner die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Oxydation von Polyalkoholen, Aldosen und Ketosen mit Perjodat und geben schließlich folgende Übersicht, die unter der Voraussetzung, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül bekannt ist, eine Unterscheidung zwischen Alkohol, Aldose und Ketose auf Grund der Anzahl der verbrauchten Mole Kaliumperjodat und der Anzahl der gebildeten Mole Formaldehyd und Ameisensäure gestattet.

KJO_4-Verbrauch und HCOH- bzw. HCOOH-Bildung, ausgedrückt in Molen*)

Oxydierte Substanz	KJO_4	HCOH	HCOOH
Alkohol	n — 1	2	n — 2
Aldose	n — 1	1	n — 1
Ketose	n — 2	2	n — 2

*) n = Anzahl der C-Atome.

Edith Nadler.

Die Bestimmung von Carbonylverbindungen mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazins durch Bildung von wasserunlöslichen Carbonylverbindungen haben H. A. Iddles, A. W. Low, B. D. Rosen und R. T. Hart[1]) ausgearbeitet. Neben der Verwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zur quantitativen Bestimmung von Carbonylverbindungen wurde dieses Reagens auch zur quantitativen Bestimmung einiger bestimmter Carbonylverbindungen herangezogen und auch auf einige wasserlösliche Verbindungen angewendet[2]). Da nur wenige Carbonylverbindungen wasserlöslich sind, wird in der vorliegenden Arbeit die Bestimmungsmethode auf einige alkohollösliche Carbonylverbindungen, die dann in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt werden, übertragen. Nach eingehenden Versuchen über den Einfluß von Temperatur- und Konzentrationsänderungen wurde folgende Arbeitsweise ausgearbeitet:

Die Einwage an Aldehyd- oder Ketokörpern wird mit von derartigen Verbindungen freiem, 95%igem Alkohol auf 100 *ccm* Lösung gebracht; je 10 *ccm* dieser Lösung werden unter stetem Rühren zu einem 50- bzw. 100%igen Überschuß einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenyl-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 102 (1939). — [2]) H. A. Iddles und C. E. Jackson, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 456 (1934); vgl. diese Ztschrft. **106**, 70 (1936).

hydrazin in 2 n-Salzsäure tropfenweise zufließen gelassen; dann fügt man 50 *ccm* 2 n-Salzsäure hinzu, läßt 2—24 Stdn. stehen und filtriert durch einen gewogenen Goochtiegel. Man wäscht mit 2 n-Salzsäure und hierauf mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und trocknet bei 105—110° zur Gewichtskonstanz.

In der Originalarbeit werden Versuche an elf Ketokörpern beschrieben, die zum Teil sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten zeigen, z. B. bei Acetophenon, zum Teil aber auch Differenzen bis zu — 6,8%, wie z. B. bei Mesityloxyd, aufweisen.

Edith Nadler.

Über die Bestimmung von Catechin und Catechingerbstoff in Gambir haben C. J. van Hulssen und D. R. Koolhaas[1]) eine umfassende Arbeit geliefert. Die Arbeit beschreibt eingangs die Isolierung des Gambirs aus grünem Pflanzenmaterial; der Hauptbestandteil des Gambirs ist das d-Catechin (3, 5, 7, 3′, 4′-pentaoxy-flavan); dieses Catechin ist wasserunlöslich, lagert sich aber durch Selbstkondensation zu einer löslichen Verbindung, einem echten Gerbstoff, um. Außerdem entstehen im Laufe der Isolierung durch die Einwirkung von Säuren und Enzymen verschiedene Gerbstoffrote, Phlobaphene. Zur Qualitätsbeurteilung findet die sogenannte Hautpulverprobe Anwendung.

Bei der Bestimmung der Gerbstoffe liegt die Schwierigkeit darin, daß meistens sowohl Catechin als auch Gerbstoff zusammen bestimmt werden, da sie dieselben Farb-, Kondensations-, Absorptions- oder Oxydationsreaktionen geben. Es wurden daher verschiedene Trennungsversuche schon von anderen Autoren unternommen. So trennt D. Hooper[2]) den Catechingerbstoff und das Catechin durch Zusatz von Cinchoninsulfat, das den Gerbstoff ausfällt. Eine Reihe von Forschern wendet Gelatine als Fällungsmittel an und erzielte sehr verschiedene Ergebnisse. Die Nachprüfung der verschiedenen Versuche ergab die gute Anwendungsmöglichkeit des Gelatineverfahrens nach Procter-Shaw[3]), wobei, wie weiter unten genau beschrieben, der Gerbstoff mit Gelatine-Kochsalz ausgefällt wird. Für die Bestimmung von Catechin und Catechingerbstoff wurde die Fällung des Catechingerbstoffes mittels Formalinsalzsäure nach E. Stiasny[4]) gewählt, nachdem aus einer von C. A. Mitchell[5]) gegebenen Zusammenfassung eine Reihe von Versuchen durchprobiert worden war. Formalinsalzsäure schlägt sowohl Catechin als auch Catechingerbstoff vollständig nieder, so daß nach Bestimmung der entsprechenden Umrechnungsfaktoren beide Körper bestimmt werden können.

Zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors ging Stiasny so vor, daß er das Gemisch Probelösung und Formalinsalzsäure nach Stehen über Nacht noch einige Stunden am Luftkühler erwärmte. Für Catechin konnte ein durchaus brauchbarer Faktor berechnet werden, beim Catechingerbstoff hingegen waren die so bestimmten Werte starken Schwankungen

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **58**, 831 (1939). [2]) Analyst **50**, 162 (1915); vgl. diese Ztschrft. **102**, 456 (1935). — [3]) United Planters Association of Southern India Scientific Department Bulletin 1932. [4]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 218 (1917). — [5]) Analyst **61**, 295 (1936).

unterworfen. Sie wurden daher für beide Bestimmungen einheitlich durch 24stündiges Stehen ermittelt, was sich als zweckmäßig erwiesen hatte.

Arbeitsvorschriften: 1. Die Gewinnung des Catechins erfolgte nach der Vorschrift von K. Freudenberg[1]) durch Lösen von Gambir in Wasser bei 70°, Ausfällen der Begleitstoffe aus dem Filtrat mit Bleiessig, Entfernen des Bleies durch Sulfidfällung und Eindampfen des so gewonnenen Filtrats im Vakuum, wobei Catechin auskrystallisiert. Dieses wurde mit Tierkohle entfärbt und mehrmals aus Wasser in Kohlendioxydatmosphäre umkrystallisiert.

2. Die Gewinnung des Catechingerbstoffes geschah in Anlehnung an die Gewinnung von Teegerbstoff[2]). Ein Rückstand, aus dem das Catechin größtenteils entfernt ist, wurde in kaltem Wasser zum großen Teil gelöst, filtriert und im Filtrat der Gerbstoff mit Bleiessig niedergeschlagen. Der abfiltrierte Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendiert, mit Schwefelsäure versetzt und der Überschuß der Schwefelsäure durch Baritwasser entfernt. Nun wurde in Kohlendioxydatmosphäre im Vakuum eingeengt und mit Chloroform der Gerbstoff gefällt. Dieser wurde unter Kohlendioxyd abfiltriert und mit Äther gewaschen; er ist so rein weiß. Da er sehr zerfließlich ist, wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die genaue Untersuchung des Produktes ergab, daß es sich um eine Mischung verschiedener Körper handelte.

Zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors für Catechin wurden ungefähr 100 *mg*-Mengen vollkommen trockener Substanz in 50 *ccm* Wasser gelöst und mit 25 *ccm* Formalinsalzsäurelösung nach Stiasny behandelt. Die entstehenden Niederschläge wurden in gewogene 1 G 4-Tiegel abfiltriert, mit 100 *ccm* Wasser gewaschen und bei 104° bis zur Konstanz getrocknet. Aus Versuchen mit verschiedenen Kochzeiten oder auch nur verschieden langem Stehen wurde schließlich der Faktor 0,94 als der günstigste ausgewählt.

Die Bestimmung des Umrechnungsfaktors für Catechingerbstoff, der mit 0,96 festgesetzt wurde, erfolgte in derselben Weise. Eine Bestimmung des Catechin- und Catechingerbstoffgehaltes eines Gambirmusters wurde in folgender Weise ausgeführt:

1 *g* Probe wurde in ungefähr 200 *ccm* Wasser in der Wärme gelöst, dann wurde vom Ungelösten abfiltriert, dieses bei 104° bis zur Konstanz getrocknet und als „Schmutzgehalt" bestimmt. Das Filtrat füllte man auf genau 250 *ccm* auf und fügte zu 25 *ccm* dieser Lösung 25 *ccm* Stiasny-Reagens (dargestellt aus 100 *ccm* 35%iger Salzsäure, 50 *ccm* Wasser, 200 *ccm* 30%igem Formalin) hinzu; nach Schütteln blieb die Lösung 24 Stdn. stehen. Der resultierende Niederschlag wurde in einen 1 G 4-Tiegel abfiltriert und wie oben behandelt; die Auswage ergab die Summe Gerbstoff-Formalinverbindung und Catechin-Formalinverbindung. Aus einem zweiten Teil (abermals 25 *ccm*) obigen Filtrats wurde die Catechin-Formalinverbindung folgendermaßen gewonnen:

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1185, 1190 (1923). — [2]) Y. Oshima, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan **12**, 103, 189 (1936).

Man fügt mittels einer Pipette 25 *ccm* Gelatine-Kochsalzlösung (dargestellt aus 25 *g* Gelatine, gelöst in 875 *ccm* Wasser, mit Kochsalz gesättigt und filtriert) und hierauf 50 *ccm* Kochsalz-Schwefelsäurelösung (diese ist eine gesättigte Natriumchloridlösung, die auf 1 Liter 25 *ccm* konz. Schwefelsäure enthält) zu; darauf schüttelt man einige Zeit mit 1 *g* Kaolin, filtriert und bestimmt in 50 *ccm* des klaren Filtrates mit 25 *ccm* Formalin-Salzsäurelösung das Catechin in der oben beschriebenen Weise.

Berechnung:

Gewicht des Gerbstoffes = (10a — 20b) . 0,96 *g*;
Gewicht des Catechins = 20b . 0,94 *g*,
wobei
Gewicht (Catechin + Gerbstoff)-Formalinverbindung in 25 *ccm* des ursprünglichen Extraktes . . . . . = a Gramm,
Gesamtgewicht daher in 250 *ccm* . . . . . = 10a Gramm,
Gewicht der Catechin-Formalinverbindung (nach Behandlung mit Gelatine) in 50 *ccm* . . . . . = b Gramm,
Gesamtgewicht in 250 *ccm* . . . . . = 20b Gramm;

0,96 bzw. 0,94 sind die entsprechenden Umrechnungsfaktoren.

Kontrollbestimmungen von Mischungen von reinem Catechin mit reinem Catechingerbstoff erwiesen durch gute Übereinstimmung die Brauchbarkeit der Methode. Edith Nadler.

Organische Schwefelverbindungen. Über die Aufspaltung der Disulfidbindung mit Natriumsulfit und Kaliumcyanid und über die colorimetrische Bestimmung von Sulfhydrylverbindungen und Disulfiden haben A. Schöberl und E. Ludwig[1]) eingehende Untersuchungen angestellt, in deren Verlauf sie zeigen konnten, daß bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen das Verhalten von einigen Disulfiden, besonders Cystin, und einigen Thiolcarbonsäuren, besonders Cystein, zu genauen colorimetrischen Bestimmungen dieser Verbindungen ausgewertet werden kann. Die Messungen erfolgten mittels eines Zeiss-Pulfrich-Photometers nach der Substitutionsmethode, wobei die Schichtdicke nach der Farbintensität variiert wurde. Als Reagenzien wurden Natriumnitroprussid' und das sogenannte Folinsche Reagens [9 (18)-Wolframsäure-Phosphorsäure], das aus Natriumwolframat und Phosphorsäure[2]) hergestellt wird, verwendet. Phosphorwolframsäure ist ein starkes Oxydationsmittel und oxydiert Thiolcarbonsäuren, am besten bei $p_H = 5$, rasch zu den entsprechenden Disulfiden. Die gebildeten Färbungen sind intensiv und nach Einstellung des Maximums ziemlich konstant. Bestimmt man die SH-Bindungen mit dem Folinschen Reagens bei Anwesenheit von Sulfit, so tritt manchmal eine beträchtliche Farbvertiefung auf, bei ziemlich hohen Sulfitkonzentrationen (bis 300fach) wird die Färbung gerade verdoppelt, da das bei der Oxydation gebildete Disulfid nachträglich durch das Sulfit wieder zum Thiol reduziert wird; in manchen Fällen

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 1422 (1937). [2]) Siehe A. Fujita und T. Ebihara, Biochem. Ztschrft. **290**, 182 (1937); vgl. diese Ztschrft. **110**, 235 (1937).

ist der Sulfitzusatz ohne Einfluß. Hingegen bietet die Aufspaltung der S-S-Bindung durch Sulfit eine Grundlage zur Bestimmung der Disulfidbindung, wobei zweckmäßig ein p_H-Wert von 5 eingehalten und 300facher Sulfitüberschuß angewendet wird. (Für die entsprechenden Eichkurven siehe in der Originalarbeit das Bild auf Seite 1425.) Auch kann so durch Bestimmung mit und ohne Sulfitzusatz Cystein neben Cystin, also Thiol neben Disulfid, bestimmt werden. Anwendung der Spaltungsweise von S-S-bindungen mit Sulfit auf solche Disulfide, die mit sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen verknüpft waren, ergaben durchweg uneinheitliche Ergebnisse.

Eine Nachprüfung der Methode der colorimetrischen Bestimmung von SH-Verbindungen mit Natriumnitroprussid nach W. Graßmann und E. Hanschke[1]) ergab, daß auch diese Methode bei genauer Einhaltung eines p_H-Wertes von 10,4 (Glykokollpufferlösung) und sehr rascher Durchführung der Messungen durchaus brauchbar ist. Zusatz von Kaliumcyanid stabilisiert die Färbung beträchtlich, während ohne diesen Zusatz kaum richtige Ergebnisse erzielt werden können. Das Verhalten der verschiedenen Verbindungen gegenüber Nitroprussid ist sehr verschieden. Cystin z. B. gibt mit einem 100fachen Überschuß an Kaliumcyanid genau 1 Mol Cystein, während andere Disulfide hier ein Verhalten ähnlich dem gegenüber Sulfit zeigen.

Es wurden folgende Bestimmungsmethoden ausgearbeitet:

1. Colorimetrische Bestimmungen von SH-Verbindungen mit Folin-Reagens:

a) Ohne Sulfit werden die Ansätze folgendermaßen zusammengesetzt: 1 *ccm* einer 0,01 m-Lösung der SH-Verbindung — 13 *ccm* 2 m-Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,2 — 4 *ccm* Folin-Reagens; nach ½stündigem Stehen wird mit Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt und colorimetriert. Über die Art der Vorbehandlung der untersuchten Substanzen sowie über die gefundenen Werte für den Extinktionskoeffizienten (Ek) wird in der Originalarbeit ausführlich berichtet.

b) Mit Sulfit wird folgendermaßen angesetzt: 1 *ccm* einer 0,01 m-Lösung der SH-Verbindung in 0,2 n-Schwefelsäure oder 0,1 m-Natriumhydrogencarbonatlösung — 13 *ccm* 2 m-Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,2 — 2 *ccm* 20%iger Natriumsulfitlösung — 4 *ccm* Folin-Reagens; nach 30 Min. langem Stehen wird mit Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt; die Blindwerte müssen bestimmt werden. Die Substratkonzentration ist $2 \cdot 10^{-4}$ m; die Sulfitkonzentration ist ungefähr $6 \cdot 10^{-2}$ m.

2. Colorimetrische Bestimmungen von SH-Verbindungen mit Nitroprussidnatrium:

Ansatz: 1 *ccm* einer 0,01 m-R.SH-Lösung — 5 *ccm* Glykokollpuffer vom p_H-Wert 10,4 — 1 *ccm* m-Kaliumcyanidlösung im gleichen Puffer — 2 *ccm* Nitroprussidnatriumlösung (0,6 *g* $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$ in 10 *ccm* Wasser); man füllt sofort auf 50 *ccm* auf und colorimetriert innerhalb weniger Minuten; Messung mit Grünfilter S 53; Konzentration von R.SH = $2{,}10^{-4}$ m, von KCN = $2 \cdot 10^{-2}$ m, von Nitroprussidnatrium

[1]) Dissertation, München 1932.

$= 8 \cdot 10^{-3}$ m. Die Beständigkeit der gebildeten Farbe ist sehr gering, daher muß sofort colorimetriert werden; ohne Zusatz von Kaliumcyanid können keine genauen Werte mehr erreicht werden.

3. Colorimetrische Bestimmung von Cystin:

a) Mit Folin-Reagens: Ansatz: 1 *ccm* 0,01 m-Cystinlösung in 0,2 n-Schwefelsäure mit 2,40 *mg* RSSR +13 *ccm* 2 m-Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,2 +2 *ccm* 20%ige Natriumsulfitlösung. Nach 10 Min. werden 4 *ccm* Folin-Reagens zugesetzt; nach abermaligem ½stündigen Stehen wird auf 30 *ccm* aufgefüllt. Die Konzentration an Cystin ist $2 \cdot 10^{-4}$ m, die an Sulfit $6{,}4 \cdot 10^{-2}$ m (diese kann bis auf $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ m absinken). Das Sulfit allein ergibt einen beträchtlichen Blindwert. Das Filter muß je nach der Konzentration gewählt werden. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde nachgeprüft.

b) Mit Nitroprussidnatrium: Ansatz: 1 *ccm* 0,01 m-Cystinlösung in 0,2 n-Schwefelsäure mit 2,40 *mg* Cystin und 5 *ccm* Glykokollpuffer vom p_H-Wert 10,4 +1 *ccm* m-Kaliumcyanidlösung im gleichen Puffer; nach 60 Min. langem Stehen gibt man 2 *ccm* 0,2 m-Nitroprussidnatriumlösung zu, füllt auf 50 *ccm* auf und colorimetriert sofort. Die Konzentration an Cystin ist $2 \cdot 10^{-4}$ m, die an Kaliumcyanid $2 \cdot 10^{-2}$ m, die an Nitroprussidnatrium $8 \cdot 10^{-3}$ m.

4. Einwirkung von Natriumsulfit auf Disulfide:

a) Ansatz von Disulfidcarbonsäuren: 1 *ccm* Substratlösung +13 *ccm* 2 m-Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,2 +1 *ccm* 13,6%iger Natriumsulfitlösung +4 *ccm* Folin-Reagens; es wird sofort auf 50 *ccm* aufgefüllt. Die Bestimmung des Ek-Wertes erfolgt nach verschiedenen Zeiten. Die Konzentration der Disulfide ist $2 \cdot 10^{-4}$ m, die an Sulfit $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ m.

b) Bestimmung von Distyryldisulfiddicarbonsäuren mit Folin-Reagens: Ansatz: 1 *ccm* 0,01 m-Lösung in 0,1 m-Natriumhydrogencarbonatlösung mit 3,58 *mg* RSSR +13 *ccm* 2 m-Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,2 +2 *ccm* 20%ige Natriumsulfitlösung läßt man 10 Min. stehen. Dann fügt man 4 *ccm* Folin-Reagens zu, wartet 30 Min. und füllt nun auf 50 *ccm* auf. Die Konzentration des Disulfides ist $2 \cdot 10^{-4}$ m, die des Sulfites $6{,}4 \cdot 10^{-2}$ m. Die Färbungen waren mehrere Stunden beständig.

5. Einwirkung von Kaliumcyanid auf Disulfide: Ansätze: 1 *ccm* 0,01 m-RSSR +5 *ccm* Glykokollpuffer vom p_H-Wert 10,4 +1 *ccm* m-Kaliumcyanidlösung im gleichen Puffer läßt man 1 Stde. stehen. Dann setzt man 2 *ccm* Nitroprussidnatriumlösung zu, füllt rasch auf 50 *ccm* auf und colorimetriert sofort bei geeigneter Schichtdicke. Die Konzentration der Disulfide ist $2 \cdot 10^{-4}$ m, die des Kaliumcyanides $2 \cdot 10^{-2}$ m.

R. Kitamura[1]) hat über die Reaktion zwischen organischen Schwefelverbindungen und Wasserstoffperoxyd gearbeitet und berichtet über quantitative Versuche. Zur Mikroanalyse von organischen Schwefelverbindungen wird mit 0,001 m-Lösungen gearbeitet und zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit folgender Ansatz gemacht:

[1]) Journ. pharm. Soc. Japan **57**, 58 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2840 (1937).

Zu 1 Mol der gelösten Schwefelverbindung werden 4 Mole Kalilauge und 20 Mole Wasserstoffperoxyd gegeben; das Ganze wird auf 0,001 Mol Konzentration gebracht; die Temperatur beträgt 20°. Von Zeit zu Zeit werden 10 *ccm* abgemessen, mit 4 *ccm* 0,1 n-Salzsäure angesäuert und mit 0,01 n-Kalilauge gegen Methylrot titriert.

Zur Mikroanalyse verfährt man so, daß man 10 *ccm* des obigen Ansatzes nach beendeter Reaktion mit 0,01 n-Salzsäure titriert.

Die optimale Temperatur für die Reaktion ist 40° C, und man muß diese oder die Wasserstoffperoxydmenge erhöhen, wenn man rasch ein Resultat benötigt, sonst beträgt die Zersetzungszeit 40 Min. bis 4 Stdn. Schwefelatome, die neben einem doppelt gebundenem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom stehen, werden auch in verdünnter Lösung ausnahmslos quantitativ oxydiert. Zu beobachten sind folgende Punkte:

1. Das verwendete destillierte Wasser muß zur Vertreibung der Kohlensäure aufgekocht werden.

2. Das Wasserstoffperoxyd muß in 0,1 m-Lösung verwendet werden, es muß vollkommen neutral sein und wird am besten durch Vakuumdestillation aus dem käuflichen Wasserstoffperoxyd erhalten.

3. Es muß eine Mikrobürette verwendet werden.

4. Es soll nur 1 Tropfen einer 0,2%igen Methylrotlösung zu 10 *ccm* der 0,001 m-Reaktionslösung zugesetzt werden.

Hinsichtlich weiterer Einzelheiten und Beispiele wird auf das Original verwiesen. Edith Nadler.

Cystin, Cystein. Wenige Milligramm-Prozente Ascorbinsäure sowie eine Reihe anderer reduzierender Körper, wie z. B. Adrenalin, Gerbsäure, Schwefelwasserstoff u. v. a. haben J. C. Andrews und Kathleen Grandall Andrews[1]) als Substanzen erkannt, die die Farbentwicklung bei der Sullivanschen Methode zur Cystinbestimmung hemmen. Substanzen, die erst bei höherer Konzentration störend wirken, sind Zucker und Zuckerderivate sowie auch einfache Aldehyde. Die hemmende Wirkung des Harns ist auf seinen Gehalt an Ascorbinsäure und auch auf Körper zurückzuführen, die durch Tierkohle entfernt werden können. Die Verfasser schlagen vor, die wäßrige Natriumcyanidlösung durch eine 5%ige Lösung von NaCN in 2 n-Natronlauge zu ersetzen, da dies zu besseren Ergebnissen führt; außerdem sollen oxydierbare störende Substanzen durch Luftoxydation zerstört werden. Falls die Zerstörung der hemmenden Substanzen durch Luftoxydation nicht gelingt, kann man zur genauen Bestimmung die Abscheidung des Cystins als Kupfer-Mercaptid vornehmen, aus dem das Cystin in Freiheit gesetzt wird; hierauf wird colorimetriert.

Die Prüfung von Cysteinhydrochlorid durch jodometrische Titration wurde von C. F. Bickford und R. E. Schoetzow[2]) dahin abgeändert, daß nunmehr in alkoholischer Lösung gearbeitet wird; bei der Titration in rein wäßrigen Lösungen hatte sich gezeigt, daß der

[1]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 555 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 824 (1937). — [2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **26**, 409 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2875 (1937).

Titrationsverlauf nicht stöchiometrisch ist, sondern stets ein Mehrverbrauch auftritt. Man geht neuerdings wie folgt vor:

0,2—0,3 *g* Substanz werden in 100 *ccm* absolutem Alkohol gelöst und mit wäßriger Jodlösung titriert; als Umschlagspunkt wird die Gelbfärbung durch den ersten Tropfen überschüssiger Jodlösung angenommen.

Edith Nadler.

Pyridin. Über die Bestimmung von Pyridin in seinen Verbindungen mit Metallsalzen haben R. Cernătescu und E. Văscăutanu[1]) mehrere Möglichkeiten diskutiert, um aus Komplexverbindungen Pyridin acidimetrisch zu bestimmen. Sie besprechen in ihrer Arbeit zwei Methoden.

A. Die Substanz wird auf dem Wasserbad mit siedender, frisch bereiteter Kalilauge behandelt. Man filtriert die Flüssigkeit in einen geringen Überschuß von Salzsäure, wäscht mit siedendem Wasser aus, neutralisiert mit Kalilauge gegen Phenolphthalein bis zur Rotfärbung und entfärbt dann mit 1 Tropfen Salzsäure. Die Titration des Pyridins führt man nun erst gegen ein Gemisch einer 1%igen Lösung von Methylenblau in Alkohol und einer 1%igen Lösung von Dimethylgelb in Wasser oder auch gegen ein Gemisch aus obigem Methylenblau und einer 1%igen wäßrigen Lösung von Methylorange durch. Man titriert nun mit verdünnter Salzsäure gegen den ersten Indikator bis Blauviolett-Grün ($p_H = 3{,}3$) oder gegen den zweiten Indikator bis zur Violettfärbung. So bestimmt man das Pyridin, wenn die Säure des mit dem Pyridin als Verbindung vorliegenden Salzes stark ist; ist die Säure schwach (besitzt sie eine Dissoziationskonstante von 10^{-4} bis 10^{-5}), so gibt die Titration die Summe der Äquivalente Säure und Pyridin an. Die Verfasser geben an, daß für folgende Verbindungen die Resultate gut sind: $CuCl_2 \cdot 2Py$ (I); $Co(Cl_2 \cdot CH \cdot COO)_2 \cdot 4\,Py$ (II); $[Co(SCN)_2] \cdot 2\,Py$ (III); $Co(C_6H_5 \cdot CH_2COO)_2 \cdot 2\,Py \cdot 2\,H_2O$ (IV); $Cd[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,Py$ (VI) und Acetate mit Pyridin (V). Bei den Verbindungen (IV) und (V) zeigt obiges Verfahren die Summe Pyridin + Säure an.

B. Ist die Verbindung in starker Säure unlöslich, dann wird folgendes Verfahren angewendet: Man versetzt, wenn nötig unter Erwärmen, die Substanz mit einem Überschuß von Salzsäure, filtriert dann, setzt das Indikatorgemisch zu und macht mit einer Pyridinlösung bekannten Titers alkalisch. Nun titriert man mit Salzsäure bis zum Umschlagspunkt. Letztere Methode ließ sich bei $[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,Py$ mit einem Fehler von nur 0,02% anwenden.

L. Barta und Z. Marschek[2]) haben die Bestimmung von Pyridin in Gegenwart von Pyridinhomologen durchgeführt. Sie verwenden dabei die Methode von König-Kulikow-Krestowosdwigenskaja[3]). Die Trennung von Pyridin, Nicotin und Ammoniak wird durch Destillation aus Citratpuffer ($p_H = 3{,}0$) bewerkstelligt und durch Zusatz von Bromcyan und β-Naphthylamin die bekannte Rotfärbung

[1]) Ann. sci. Univ. Jassy Sect. I. **23**, 202 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3785 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **293**, 118 (1937). — [3]) J. W. Kulikow und T. N. Krestowosdwigenskaja, diese Ztschrft. **79**, 452 (1930).

erzeugt. Die genaue Untersuchung zeigt, daß auch Pyridinhomologe unter diesen Bedingungen Rotfärbungen geben, doch sind diese bedeutend schwächer (50—90mal schwächer). Bei der Destillation aus Citratpuffer gehen neben Pyridin auch die Homologen über. Bestimmt man Pyridin colorimetrisch neben der 5fachen Menge an Homologen, so beträgt der Fehler 8—10%. Titriert man das Destillat aus dem Citratpuffer, so ergibt die Bestimmung die Gesamtmenge an den vorliegenden Pyridinbasen. Edith Nadler.

Einen Beitrag zur Bestimmung der Polybromide haben Vizern und L. Guillot[1]) geliefert. Sie geben folgende Methodik an: 5 *g* Öl werden mit 25 *ccm* alkoholischer n-Kalilauge durch ½stündiges Kochen am Rückflußkühler verseift; man nimmt dann mit 50 *ccm* Wasser auf, spült mit insgesamt 80 *ccm* Wasser in einen Schütteltrichter, fügt 15 *ccm* Äther hinzu, zersetzt die Seife durch einen geringen Überschuß von Salzsäure, schüttelt aus, wiederholt die Ausschüttlung nochmals mit 50 *ccm* Äther, vereinigt die Auszüge und schüttelt sie 3mal mit je 50 *ccm* 10%iger, wäßriger Natriumchloridlösung aus. Die Ätherlösung bringt man in einen Meßkolben von 100 *ccm*, gibt wenig Natriumsulfat zu und schüttelt. Dann gibt man in ein Zentrifugenglas 0,1 *g* fein gepulverte Polybromide von gleicher Art, aber anderer Herkunft, dann 20 *ccm* der Ätherlösung, stellt in schmelzendes Eis und bewahrt dort unter oftmaligem Umschütteln eine Viertelstunde lang auf. Man bereitet eine Lösung von 4 *ccm* Brom in 100 *ccm* Äther von 0° und gibt von dieser Bromlösung 12 *ccm* zu der Versuchslösung, wobei die Temperatur 0—1° nicht übersteigen darf; hierauf läßt man 3 Stdn. in schmelzendem Eis stehen; ein Blindversuch wird nebenher ebenso behandelt. Schließlich wird bei 3000—4000 Umdrehungen zentrifugiert, dann dekantiert und bei 1—2° mit Äther gewaschen, der mit Polybromiden gesättigt ist, und zwar 2mal mit je 20 *ccm* und 1mal mit 10 *ccm*. Man trocknet dann die Bromide bei 96—100° und stellt die Gewichtszunahme gegenüber dem Blindversuch fest. Edith Nadler.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf ungesättigte Verbindungen; Phenylbutadien, Methode zur Bestimmung des Monomeren und seine Polymerisation haben A. P. Terentjew und M. E. Segelman[2]) bearbeitet. Aus den obigen Untersuchungen ergibt sich durch Kupplung der Diene mit Diazoniumsalzlösungen die Möglichkeit, die monomeren Diene neben ihren Polymerisaten durch Titration zu bestimmen. Diese Art der Bestimmung hat vor allem den Vorteil, daß man geringere Substanzmengen anwenden kann und daß man unter verschiedenen Bedingungen arbeiten kann. Die Kupplung verläuft in Alkohol gut, in wäßriger Lösung sehr langsam.

Der Analysengang wird wie folgt beschrieben: Phenylbutadien reagiert in wäßrig-alkoholischem oder wäßrigem Acetonmedium mit diazotiertem m- oder p-Nitranilin, langsamer in mineralsaurem, schneller nach teilweiser Neutralisation mit Natriumacetat; dabei werden braune Flocken

[1]) Ann. falsific. **13**, 329 (1937). — [2]) Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **6**, 257 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2222 (1937).

ausgeschieden, doch kann das Kupplungsprodukt nicht isoliert werden, da es sich an der Luft verändert. Dimeres Phenylbutadien beeinflußt den Titer der Diazolösung nicht. 3,45 *g* p-Nitranilin, die man in 65 *ccm* Alkohol gelöst hat, werden nach Zusatz von 40 *ccm* konz. Salzsäure in 25 *ccm* Alkohol und etwas Eis mit 1,73 *g* Natriumnitrit in 40 *g* Wasser diazotiert. Die erhaltene Lösung wird mit Alkohol auf 250 *ccm* verdünnt, ihr Titer bleibt während 5 Stdn. konstant. In 40 *ccm* dieser Lösung werden 10 *ccm* einer alkoholischen 0,1 n-Lösung frisch destillierten Phenylbutadiens gebracht; man läßt 1 Stde. auf Eis stehen, verdünnt dann mit Eiswasser und titriert mit 0,05 n-β-Naphthollösung.

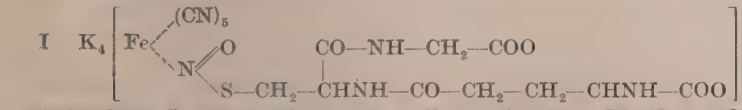
Edith Nadler.

Über eine Schnellmethode zur Analyse des rohen und des angereicherten Anthracens auf Anthracengehalt berichten I. J. Posstowski und W. I. Chmelewski[1]). 1 *g* Einwage wird mit 0,5 *g* Maleinsäureanhydrid und 5 *ccm* Xylol bei Luftkühlung 25 Min. lang schwach gekocht; man versetzt dann mit 80 *ccm* Wasser, treibt in 15 Min. das Xylol durch Wasserdampf ab und titriert den Kolbeninhalt mit 0,5 n-Kalilauge. Die Methode beruht auf der Bildung einer Additionsverbindung nach O. Diels und K. Alder[2]); diese Verbindung ist unlöslich in Wasser und wird auch beim Erhitzen mit Wasser nicht gespalten. Das Natriumsalz hat die Formel

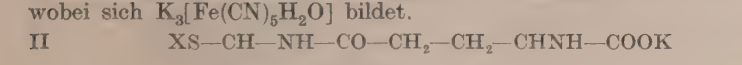
$$C_{18}H_{10}O_4Na \,.\, 2\,H_2O.$$

Für reines Anthracen muß man zur Umsetzung 1,2 *g* Maleinsäureanhydrid verwenden; für gereinigtes Anthracen setzt man 0,8 *g* Maleinsäureanhydrid zu. Edith Nadler.

Über die Farbreaktion zwischen Nitroprussid und Glutathion bringen G. Scagliarini und G. Avoni[3]) bestimmte Vorstellungen. Versetzt man Glutathion in wäßrig-methylalkoholisch-alkalischem Medium mit Nitroprussid, so bildet sich eine Verbindung, der die Verfasser folgende Konstitution zuschreiben (I):



Verbindung I geht rasch in eine gelbe Verbindung II (X = NO) über, wobei sich $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$ bildet.



Durch Hydrolyse geht obige Verbindung in einen Körper II (X = H) und KNO_2 über. Die Reaktion mit Nitroprussid erfolgt wegen der leichten Oxydierbarkeit des Glutathions nur dann eindeutig, wenn Reduktionsmittel (Zink, Aluminiumpulver, Devarda-Legierung) anwesend sind.

Edith Nadler.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 759 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2042 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 460 (1939). — [3]) Atti R. Acad. naz. Lincei, Rend. [6], **34**, 215 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1628 (1937).

Für die Gasanalyse im Orsatapparat hat Gehle[1]) eine Reihe von Verbesserungen geschaffen. Er untersuchte zunächst die Methanverbrennung an aktiviertem Palladiumdraht, wobei sich zeigte, daß eine vorangehende katalytische Verbrennung von Wasserstoff imstande ist, Palladium derart zu aktivieren, daß hernach am gleichen Draht Methan bei 10—15maligem Überleiten bei etwa 400° vollständig verbrannt wird; je nach der Menge des vorhandenen Methans bleibt der Palladiumdraht dabei dunkel oder wird bis zu heller Rotglut erwärmt.

Der Verfasser hat für diesen Zweck folgende Apparatur konstruiert: Ein Stück Palladiumdraht, ungefähr 0,1 *mm* stark und 4 *cm* lang, wird zu einer Doppelschleife von 1,5 *cm* Länge zusammengelegt und in einer Capillare aus schwer schmelzbarem Glas von 5 *cm* Länge und 1,5—2 *mm* Weite untergebracht; an die Capillare werden Rohrstücke angeschmolzen; ferner wird durch Auffüllen mit Glasstäbchen, die mit Asbest umwickelt sind, das Ansetzen von Wassertropfen unterbunden. Bei Nichtgebrauch hält man die Capillare unter Stickstoff und läßt den Draht von Zeit zu Zeit aufglühen, um die Aktivität zu erhalten. Falls diese verlorengegangen ist, muß man dem Draht etwas Wasserstoff zuführen. Vor Verwendung der Capillare zur Methanverbrennung muß aus dem Gasgemisch der Wasserstoff entfernt werden; vorteilhaft verbrennt man diesen über Kupferoxyd, was auch die Absorption des Restsauerstoffs und die Zubereitung des Stickstoffs gleich mit sich bringt.

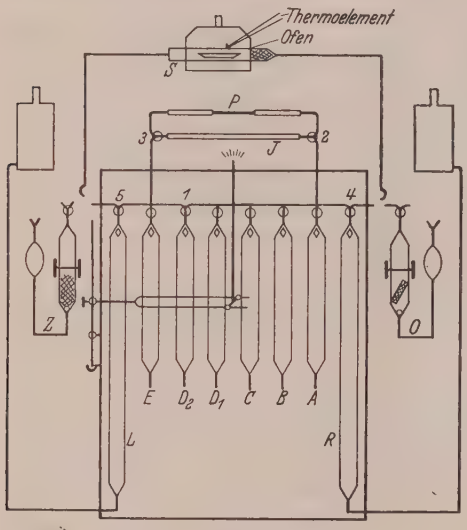


Abb. 53.

A bis E = Absorptionspipetten;
J = Kupferoxydröhrchen;
L, R = linke und rechte Meßbürette;
O = Sauerstoff-Handpipette;
P = Palladiumcapillare;
S = Brücke für die Kohlenschwelanalyse;
Z = Wasserstoff-Handpipette;
1 bis 5 = Hähne.

Der Verfasser bringt ferner ein einfaches Orsatmodell (Abb. 53).

Zur Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff werden kleine Handpipetten (Z und O) verwendet, die aus zwei mittels einer Gummimuffe übereinandergesetzten Filterröhrchen von ungefähr 15 *cm* Durchmesser bestehen. Den unteren Abschluß bildet eine Glaskugel. Zur Aufnahme des Permanganats dient ein Glasröhrchen, unter das man Hydrogen-

[1]) Angew. Chem. **50**, 693 (1937).

carbonat in die Pipette O füllt, das vor dem Anschließen der kleinen Pipette an den Orsatapparat zur Verdrängung der Luft durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. In die Wasserstoffpipette gibt man an Stelle des Permanganats Zinkstäbe. Die Apparatur selbst hat zwei Meßbüretten, die bis zu 120 *ccm* fassen und die zu beiden Seiten angebracht sind. Diese Büretten sollen in der Kalibrierung möglichst genau übereinstimmen. Die Anordnung mit zwei Büretten hat den Vorteil, daß man zwei Proben in den Apparat nehmen kann. Die Pipetten A bis E sind mit Glasröhren gefüllt; sowohl die Büretten als auch die Pipetten sind mit automatischen Ventilen versehen. Die schädlichen Capillarräume werden mit Stickstoff gefüllt.

Die Originalarbeit bringt ein vollständiges Analysenbeispiel. Die vorhandenen Schwimmerventile gestatten ein rasches Durcharbeiten; eine Analyse kann mit großer Genauigkeit durch oftmaliges Überführen in 1 Stde. beendet sein.

Die Verwendbarkeit des beschriebenen Orsatapparates zur Kohlenschwelanalyse erreicht man durch Einbau der Brücke S (Abb. 53, S. 456); diese ist 20—25 *cm* lang und hat 15—20 *mm* Durchmesser. Sie wird mit einem Schiffchen, das zur Kohleaufnahme dient (0,7—1,0 *g*), beschickt und am Ende mit Watte und Glaswolle versehen. Die Erwärmung erfolgt mittels eines kleinen beweglichen Ofens. Vor einer Analyse füllt man S mit Stickstoff und hält auch in L (ungefähr 50 *ccm*) Stickstoff. Die Schwelgase werden durch R angesaugt und schließlich mittels des Stickstoffs vollkommen herübergeholt. Die flüssigen Schwelprodukte löst man mit Äther heraus und bestimmt sie und ebenso den Koksrückstand gravimetrisch. Der Wassergehalt wird aus der Differenz errechnet. Die Analyse wird als normale Orsatanalyse durchgeführt, die Verbrennung des Methans erfolgt am aktivierten Palladiumdraht P; die Bestimmung des Äthans erfolgt aus dem Sauerstoffverbrauch. Edith Nadler.

Chemische Kampfstoffe: Gelbkreuz. Über eine charakteristische Reaktion des Yperits konnte B. Jellinek[1]) berichten. Nach verschiedenen Versuchen, die Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome unter Bildung einer Färbung auszunutzen, konnte schließlich im komplexen Silbersalz von ammoniakalischem Isatin ein geeignetes Reagens gefunden werden. Dieses Salz ist lichtbeständig, zersetzt sich aber in organischen Lösungsmitteln und ist außerdem sehr empfindlich gegen Wasserstoff-Ionen.

Man geht daher folgendermaßen vor.

Reagenzien: Lösung a ist eine ammoniakalische Silberoxydlösung; Lösung b wird aus wenig Isatin und 1—3 *ccm* konz. Ammoniak frisch hergestellt, da die Lösung, besonders in der Wärme, sehr zersetzlich ist. Man tränkt nun einen Streifen Filtrierpapier zuerst mit Lösung a, dann mit Lösung b und läßt bei Zimmertemperatur trocknen; das gebildete Salz ist tief bordeauxrot.

---

[1]) Bull. Soc. chim. de France [5] **4**, 1813 (1937).

Zur Ausführung der Reaktion gibt man 1 Tropfen Yperit auf das präparierte Papier, worauf unter Zersetzung des Farbstoffes ein hellgelber Fleck entsteht; dieser hellgelbe Fleck ist von einem tiefgrünen Ring umgeben, der durch Übereinanderliegen von Rot, Gelb und Blau entstanden ist. Überschüssiger Indikator läßt sich auf dem Filtrierpapierstreifen durch ein äquimolekulares Gemisch von Essigsäure und Alkohol zerstören, wobei, möglicherweise unter Ausbildung eines indigoiden Körpers, ein tiefblauer Fleck entsteht. Die Reaktion mit Yperit bleibt bei Zimmertemperatur 1 Stde. bestehen, bei Temperaturen von 60—80° ist er oft nach 1 Min. schon verschwunden. Man kann auch verdünnte benzolische Lösungen des Yperits zur Reaktion bringen, so daß also die Probe auch auf sehr kleine Konzentrationen anspricht. Die Übertragung der Versuche auf Yperitbestimmungen in der Luft konnte nicht durchgeführt werden.

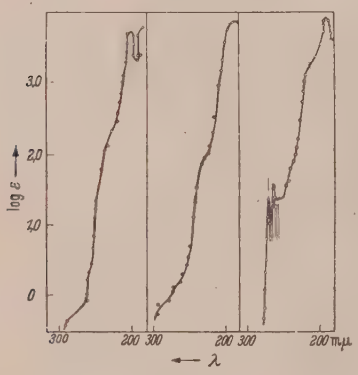


Abb. 54.

I = Dichlordiäthylsulfid in Alkohol;
II = Thiodiglykol in Alkohol;
III = Diäthylsulfid in Hexan.

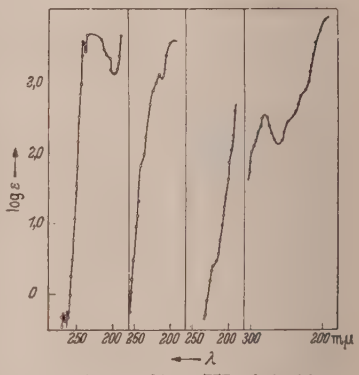


Abb. 55.

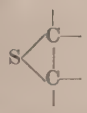
IV = Thiophen in Hexan;
V = Dichlordiäthylsulfoxyd in Alkohol;
VI = Dichlordiäthylsulfon in Alkohol;
VII = Diäthylendisulfid in Alkohol.

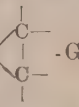
Über chemische Kampfstoffe berichtet H. Mohler[1]). Er bringt eine Diskussion der Absorptionsbande von β,β'-Dichlordiäthylsulfid (I) im Vergleich mit Thiodiglykol (II), Diäthylsulfid (III), Thiophen (IV), Dichlor-diäthylsulfoxyd (V), Dichlor-diäthyl-sulfon (VI) und Diäthylen-disulfid (Dithian) (VII) (vgl. Abb. 54 u. 55).

Eine neuerliche Ausmessung des Dichlor-diäthylsulfids zeigte einen steil ansteigenden Kurvenzug, beginnend bei etwa 300 mμ, mit einer Inflexion bei etwa 280 mμ und einem Band bei etwa 200 mμ. Denselben Spektraltypus findet man beim Thiodiglykol und Diäthylsulfid wieder, es treten lediglich geringe Verschiebungen der Inflexion und Erhöhungen des Bandes auf. Auch das Thiophen zeigt eine sehr ähnliche Absorptionskurve.

[1]) Helv. Chimica Acta **20**, 1188 (1937).

Auf Grund der vorliegenden Kurven zieht nun der Verfasser folgenden Schluß: In den bisher genannten und untersuchten Verbindungen ist jeweils die Gruppe



vorhanden. Die Kohlenstoffatome mit ihren abgesättigten vier Valenzelektronen kommen für Absorptionsfragen nicht in Betracht. Die äußerste Schale der Schwefelatome ist jedoch nur mit sechs Elektronen besetzt und ein Übergang in die Edelgaskonfiguration, was eine kurzwelligere Absorption zur Folge hat, hier möglich. Wie man aus Abb. 55 (S. 458) auch deutlich erkennt, ist beim Sulfoxyd der untere Teil der Kurve deutlich nach dem Schumann-Gebiet verschoben; das bei 200 mμ liegende Band ist nur mehr sehr schwach ausgebildet; noch stärker ausgeprägt ist die Verschiebung beim entsprechenden Sulfon zu beobachten. Im Dithian hingegen, das noch eine zweite  -Gruppierung aufweist, also vier freie Valenzelektronenpaare besitzt, zeigt sich die bei 280 mμ liegende Inflexion stark erhöht und die bei etwa 202 mμ liegende Bande in Richtung der Ordinatenachse verschoben. Nach Ansicht des Verfassers ist daher die Absorption des Dichlordiäthylsulfids auf die Anregung der Elektronen des Schwefelatoms zurückzuführen, was vor allem für die Inflexion bei 280 mμ gilt. Der starke Anstieg zum Band im äußersten Ultraviolett, der auch noch beim Sulfon auftritt, wenn das Band selbst nicht mehr erhalten wird, muß aber auf die Überlagerung mit einem zweiten Absorptionsvorgang zurückgeführt werden. Edith Nadler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Ein verbessertes Mobilometer zum Messen der Dichte von flüssigen und halbflüssigen Fetten haben K. C. Combes, C. S. Ford und W. S. Schaer[1]) angegeben und als S.I.L. (Standard Inspection Laboratory)-Mobilometer bezeichnet. Es besteht im wesentlichen aus einer Grundplatte mit einer darauf stehenden Säule mit Seitenarm, um den Schlitzträger zu führen, einem Wassermantel, um die Temperatur zu kontrollieren, einem Zylinder, um das in Untersuchung befindliche Muster aufzunehmen, und einer Pumpenvorrichtung, die aus einer Kolbenstange mit einem am unteren Ende befestigten sorgfältig entworfenen durchbrochenen Kegel und einem Gewichtsträger am oberen Ende besteht. Als Zusatz-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 285 (1940).

gerät ist ein Mischer vorgesehen, der aus einer Siebplatte besteht, die an einem gefurchten Stiel befestigt ist. Der auf die Grundplatte aufgeschraubte Zylinder, ist nach dem Muster des Mobilometerzylinders nach H. A. Gardner gebaut und zur Erleichterung des Reinigens mit abnehmbarem Boden versehen; er ist in seiner ganzen Länge von 23 *cm* auf genau 39 *mm* Durchmesser ausgebohrt. Eine Füllmarke ist auf der Innenseite 20 *cm* vom Boden entfernt angebracht. Man hat mehrere auswechselbare Zylinder zu jedem Apparat. Die mit Nivellierschrauben einstellbare Grundplatte trägt einen senkrechten Stab mit seitlichem ausschwenkbarem Arm, der den Träger mit dem geschlitzten Kegel führt und ihn bei der Arbeit 5 *cm* über dem Zylinder hält; zum Reinigen kann er herausgenommen werden. Der Trägerkolben besteht aus einem leichten (15 *g*) oder schweren (90 *g*) Stiel, der am oberen Ende einen Gewichtsträger, eine Platte zur Aufnahme der ringförmigen gelochten Gewichte, die ineinander passen, und den am unteren Ende befestigten abnehmbaren Kegel trägt. Die Stiele sind aus rostfreiem Stahl gefertigt, 30,5 *cm* lang und 6,35 *mm* dick und mit zwei Marken im Abstand von 10 *cm* versehen. Der Kegel ist aus einer Aluminiumhülse gefertigt und hat einen Winkel von 75°, ist 2,54 *cm* hoch, hat 3,8 *cm* Durchmesser an der Basis und in der Mitte einen Stift, mit dem er am Stiel befestigt ist. Zwei Reihen von sieben in gleichen Abständen stehenden Löchern sind parallel zur Achse des Kegels gebohrt und sieben in gleichen Abständen stehende halbkreisförmige Vertiefungen oder Narben sind am äußeren Rand verteilt. Die Löcher in der äußeren Reihe stehen mit den Narben und Löchern der inneren Reihe abwechselnd. Die Durchmesser der Löcher und Narben betragen jeweils 3,15 bzw. 4,15 *mm*. Die Durchmesser der Kreise, die durch die Mitte der Löcher in den inneren und äußeren Reihen gehen, sind jeweils 2,937 bzw. 4,604 *cm*. Die Kolbenvorrichtung wiegt 25 *g*, wenn der leichte Stiel benutzt wird und 100 *g*, wenn man den schweren Stiel in Gebrauch nimmt. Die Gewichte im Bereich von 1—300 *g* greifen ineinander mit Hilfe einer Aushöhlung, so daß ein Gewicht zum anderen paßt. Sie sind so eingerichtet, daß die Last genau auf die Mitte des Kolbens wirkt. Der Mischer besteht aus einem Stab und einer gelochten Platte. Die Löcher sind entsprechend den Löchern und Narben im Kegel gebohrt und sind von gleicher Größe. Der Wassermantel faßt 1,9 *l* und hat einen Ablaßhahn am Boden, um ihn entleeren zu können. Er ist an die Grundplatte angeschraubt. — Verfahren: Man füllt den Zylinder bis zur 20 *cm*-Marke mit dem zu untersuchenden Fett, stellt ihn in das Bad und bringt auf die Prüfungstemperatur von 25° C. Dann führt man den Mischer 10mal auf und ab durch das Fett. Die Zeit jedes einzelnen Auf- und Abführens soll zwischen dem einzelnen Aufziehen nicht unter 3 Sek. betragen und der Mischer muß fast, aber nicht völlig aus dem Fett herausgezogen werden, da sonst Luftblasen eingeschlossen werden können. Dann wird die 25 *g*-Kolbenvorrichtung ohne Gewichtszugabe in den Träger eingesetzt und die Spitze des Kegels auf die Oberfläche des Fettes aufgesetzt. Nun läßt man die Kolbenvorrichtung los und mißt mittels einer Stoppuhr die Zeit, die zum Durch-

gang der beiden Marken auf dem Stiel gebraucht wird. Die Marken am Stiel sind so angebracht, daß dadurch der Durchgang des Kegels durch den mittelsten Teil der Musterschicht gemessen wird. Beträgt diese Zeit 32 Sek. oder weniger, so macht man den Versuch 3mal und nimmt als Dichtezahl die mittlere Zeit. Überschreitet die Durchgangszeit 32 Sek., so legt man Gewichte auf die Kolbenvorrichtung so lange, bis man die Zeitdauer auf 30—32 Sek. herabgesetzt hat. So macht man zwei zusätzliche Bestimmungen mit den zugegebenen Gewichten und aus den drei Bestimmungen nimmt man das Mittel zur Errechnung der Dichtezahl; diese errechnet man nach folgender Formel:

$$\text{Dichtezahl} = \frac{5000}{\sqrt[4]{L \times T}},$$

wobei L = Lastgewicht des Kolbens + Zusatzgewicht, T = Zeit in Sekunden ist. Die Verfasser teilen in einer Tabelle die Analysen einer großen Reihe von Seifenmustern mit, die, mittels des beschriebenen Apparates durchgeführt, die vielseitige Verwendbarkeit des Apparates für schwerstflüssige bis leichtestflüssige Materialien aller Art zeigen. Ferner ist eine zweite Tabelle über die Berechnung der Dichte auf Grund des neuen Mobilometers angegeben. K. Fresenius.

Die Trennung und Kennzeichnung von Petroleumsäuren haben H. G. Schutze, B. Shive und H. L. Lochte[1]) bearbeitet: Das untersuchte Material bestand aus einer Fraktion von Texaspetroleum, die den Siedepunktbereich der Säuren C_6 bis C_9 umfaßt. Die Trennung der Sorten, wie auch der Einzelindividuen unter den Petroleumsäuren wurde nach folgenden Stufen praktisch normalisiert:

a) Neutralisation des sauren Materials mit Alkali, b) Freimachen der Säuren aus der Natronsalzlösung, c) größere oder geringere Fraktionierung der erhaltenen Säuren, d) Verestern der Säuren, der übrigbleibenden Phenole und der meisten tertiären, unveränderten, aber zum Teil in der Esterschicht gelösten Säuren, e) sorgfältiges Fraktionieren der erhaltenen Ester durch Destillation, f) Verseifung jeder Esterfraktion und darauffolgende Destillation der wiedergewonnenen Säuren, g) Versuch der Isolierung oder Feststellung der einzelnen Säuren durch Bildung von festen Abkömmlingen, verschiedenen Salzen, Amiden oder Abbaureaktionen.

Zur Charakterisierung der Petroleumsäuren bedienen sich die Verfasser für rasche schablonenmäßige Arbeit des rein erfahrungsmäßigen Produkts aus Brechungsindex und Dichte. Sind die Temperaturen andere als 20° C, so kann man auf 20° C umrechnen, doch ist in den meisten Fällen die Produktzahl innerhalb des betreffenden Säuretypus so günstig, daß die geringen Differenzen der Temperaturkorrektion die Verbindung nicht aus der einen Gruppe in eine andere verweisen. Die Zusammenstellung der Zahlen zeigt, daß aliphatischen Säuren Zahlen von $n_D^{20} \times d_4^{20} = 1{,}280$ bis 1,350 mit den meisten Werten zwischen 1.300 und 1,310, Naphthensäuren solche von 1,390 bis 1,470 mit den meisten Werten zwischen 1,410 und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 262 (1940).

1,440 entsprachen, während Phenolen n . d-Produkte über 1,500 und Kohlenwasserstoffen unter 1.300 und gewöhnlich unter 1,280 zukamen. Eine Ausnahme haben W. A. Noyes und Ch. E. Burke[1]) in der Cyclopentylgruppe, den typischen Naphthensäuren in der 1, 2, 3-Trimethylcyclopentancarboxylsäure gefunden mit d_4^{20} 0,9948, n_D^{20} 1,4597, also n . d = 1,4573. Die Tabelle zeigt das fast regelmäßige Steigen der Brechungsindices mit steigendem Siedepunkt der Fraktionen und Sinken der Brechungsindizes mit steigendem Siedepunkt der in den Fraktionen enthaltenen Säuren, deren Prozentgehalte mit den Fraktionen steigen:

Fraktion	Siedepunkt bei 35 *mm* °C	Volumen der Fraktionen *l*	n_D^{20} der Fraktion	Säuregehalt %	n_D^{20} der Säure
1	100—110	3,8	1,4751	10,80	1,5279
2	110—120	9,5	1,4807	15,40	1,5275
3	120—130	45,4	1,4903	20,30	1,5258
4	130—140	34 1	1,4949	24,10	1,5230
5	140—150	26,5	1,5008	33,80	1,5159
6	150—160	34,1	1,5003	37,00	1,5095
7	160—170	26,5	1,4965	42,60	1,4935
8	170—180	11,35	1,4872	43,40	1,4795
9	180—190	7,6	1,4852	54,30	1,4765
10	190—200	1,9	1,4825	60,20	1,4753
Rückstand	—	15,2	—	—	—

K. Fresenius.

Über die Bestimmung von Rotenon in der Derriswurzel haben Th. M. Meijer und D. R. Koolhaas[2]) gearbeitet: Sie vergleichen frühere Methoden, darunter die von W. M. Seaber[3]), H. A. Jones und J. J. T. Graham[4]) sowie H. A. Jones[5]) mit ihren Methoden und kommen zu dem Schluß, daß alle Methoden, die eine vollständige Extraktion bewirken und bei denen genügende Aufmerksamkeit auf die Krystallisation des Rotenons oder des Rotenon-Tetrachlorkohlenstoffkomplexes gelegt wird, praktisch gleiche Ergebnisse liefern müßten. Zweckmäßige Lösungsmittel zur Extraktion sind Äther, Benzol, Chloroform, Äthylacetat und Trichloräthylen. Tetrachlorkohlenstoff sollte nicht verwendet werden, besonders nicht für Muster mit hohem Rotenongehalt. Meijer und Koolhaas geben folgendes Verfahren an: Alle Muster sind so fein zu mahlen, daß wenigstens 75% des Pulvers durch ein Sieb von 990 Maschen je *qcm* gehen. Extraktion: Man perkoliert 50 *g* des Pulvers mit Äther in einem Soxhletapparat ohne einen Filtrierpapierbecher, aber mit einem

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 174 (1912). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 205 (1940). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 440 (1939). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 455 (1940). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 438 (1939).

Baumwollepfropf auf dem Boden 65 Stdn. lang. Die nötige Erwärmung des Äthers erfolgt durch eine elektrische Glühlampe von 60 Watt. Während der Extraktion setzt sich Rotenon an den Wandungen des Kolbens an, wenn das Muster hohen Rotenongehalt besitzt. — Das Abdestillieren des Lösungsmittels, d. h. des Äthers, geschieht in einem 100 *ccm*-Zentrifugierrohr auf dem Wasserbad. Man füllt das Rohr mit der Ätherlösung mit Hilfe eines Tropftrichters. Das Rotenon, das sich während der Extraktion ausgeschieden haben könnte, bringt man quantitativ in dieses Rohr hinein und spült kurze Zeit den Kolben mit Äther aus. Schließlich bleiben im Rohr 25 *ccm*, worauf man das Rohr mit einem Kork dicht verschließt. Um eine vollständige Krystallisation des Rotenons zu sichern, läßt man das Rohr mit dem Ätherextrakt einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen, setzt es dann 2 Tage lang in einen Kälteraum, gießt darauf die Mutterlauge in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben und löst dann das zurückbleibende Rohrotenon mit einem Spatel und unter Zugabe von 10—15 *ccm* Äther los. Nun verschließt man abermals Rohr und Kolben mit Kork und stellt sie einen weiteren Tag in den Kälteraum. — Die Rotenonbestimmung: Man zentrifugiert das Rotenon in einer Laboratoriumszentrifuge 3—5 Min. lang mit 3500 Umdr./Min. und gibt die überstehende Flüssigkeit zu der Mutterlauge im Erlenmeyerkolben, trocknet das Zentrifugierrohr mit dem Rohrotenon 10 Min. lang im Wasserbad bei 70° C und, nachdem man einen langsamen Luftstrom in das Rohr hat einströmen lassen, im Vakuum auf kochendem Wasserbad 15 Min. lang. Nach dem Abkühlen in einem Exsiccator wird das Rohr dann gewogen. Berechnungen: Die Gewichtsdifferenz zwischen Rohr + Rotenon und dem leeren Rohr ergibt die Menge des Rotenons in 50 *g* Pulver. Man bestimmt die Reinheit des Rohrotenons durch den Schmelzpunkt und benutzt dabei eine durch Versuche aufgestellte Tabelle, in der die Beziehung zwischen Reinheit und Schmelzpunkt angegeben ist. Ist der Schmelzpunkt unter 140° C, so hat man die Masse im Zentrifugierrohr mit weiteren 10 *ccm* Äther zu behandeln, zu zentrifugieren, zu trocknen und den Schmelzpunkt abermals zu bestimmen. Immerhin können Substanzen außer Rotenon, die sich aus dem Ätherextrakt ausscheiden und einen dem des Rotenons sehr naheliegenden Schmelzpunkt besitzen, aus dem Ätherextrakt abgeschieden werden. Deshalb bestimmen die Verfasser die optische Drehung, nach der die Reinheit des Rotenons bestimmt werden kann. Man bringt eine Korrektur für die Rotenonmenge an, die in dem Äther der Mutterlauge und in dem zum Auswaschen verwendeten Äther gelöst ist: für jedes Kubikzentimeter Äther rechnet man 4,2 *mg* Rotenon zu der Reinrotenonmenge hinzu. Dieser Wert ergibt, mit 2 multipliziert, den Prozentgehalt an Reinrotenon im Pulver. Der durch den Schmelzpunkt bestimmte Reinheitsgrad ist im allgemeinen höher als der durch Polarisation oder Alkoholwiedergewinnung ermittelte. Wenn sich noch Rotenon aus der Mutterlauge, der man den Waschäther zugesetzt hatte, nach einem weiteren Stehen über Nacht abgeschieden hat, so zentrifugiert man es ab und fügt es dem Rohrotenon zu. Das geschieht oftmals mit Mustern, die eine kleine Rotenonmenge

und dabei einen großen Ätherextrakt enthalten. — Bestimmung des Ätherextrakts: Man bestimmt zuerst die Menge der Mutterlauge im Erlenmeyerkolben in einem Meßzylinder und gießt sie dann in einen tarierten Rundkolben, spült Erlenmeyerkolben und Meßzylinder mit Äther aus und gibt auch diesen zur Hauptmenge, destilliert den Äther auf dem Wasserbad ab und verjagt die letzten Spuren im Vakuum auf einem Wasserbad bei höchstens 40° C. Der Inhalt des Kolbens bläht sich zu einer umfangreichen Masse auf und wird in einem Exsiccator über Ätzkali 2 Tage lang stehen gelassen, wobei er dann bleibendes Gewicht erhält. Die Differenz der Gewichte des Kolbens samt Harz und des leeren Kolbens ergibt die Harzmenge. Dazu rechnet man die Rohrotenonmenge, die der Ätherextrakt in 50 *g* Pulver ergeben hatte. Der Prozentgehalt an Ätherextrakt im Muster ist dann gleich dem Doppelten der erhaltenen Zahl. — Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts: Man trocknet eine genau gewogene Menge des Derriswurzelpulvers (2—3 *g*) bis zum konstanten Gewicht in einem auf 105° C geheizten elektrischen Ofen. Aus dem Gewichtsverlust errechnet sich dann einfach der Feuchtigkeitsgehalt.

Weitere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

K. Fresenius.

Pflanzenchemie. Eine Indikatormethode zur Bestimmung der Keimfähigkeit der Samen von Kulturpflanzen gibt G. A. Tanaschew[1]) an, die darauf beruht, daß lebende Samenkörner in Wasser infolge intramolekularer Atmung Kohlendioxyd entwickeln. Je ein Samenkorn legt man nach 3½—4½stündigem Einweichen in ein Reagensglas mit destilliertem Wasser ein, dem 1 Tropfen Neutralrotlösung als Indikator und 4—7 *ccm* 0,0125 n-Natronlauge zugesetzt sind bis zum Umschlag nach Orangegelb. Um eine störende Einwirkung von Kohlendioxyd durch Bakterientätigkeit zu verhindern, setzt man $^1/_{40}$ *ccm* Toluol zu. Das Röhrchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen und 2—3 Stdn. stehen gelassen, bis Farbumschlag nach Rosa erfolgt. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung dieser abgekürzten Methode mit den üblichen Methoden zur Bestimmung der Keimfähigkeit.

Über die Verwendung von Selen in der Saatgutprüfung teilt F. E. Eidmann[2]) mit, daß seine Methode[3]) ihre Brauchbarkeit bei der Prüfung forstlicher Sämereien erwiesen hat, so daß das Reichsforstamt sie zur Prüfung von Buchen- und Douglasiensamen eingeführt hat. Der Verfasser hat die Prüfungen auch auf landwirtschaftliche Sämereien ausgedehnt und denkbar gute Erfolge erzielt, so daß auch hier die Hoffnung auf allgemeine Einführung der Prüfung gerechtfertigt ist.

K. Fresenius.

---

[1]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **6**, 113 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2433 (1938). — [2]) Forschungsdienst **11**, 249 (1938). — [3]) Der Forschungsdienst **3**, 148 (1937).

BIBLIOTHEK DER FORSTLICHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

Namen- und Sachverzeichnis

zum 124. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abrahamczik, E. Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern 66.

Abresch, K. siehe Kempf, H.

Allport, N. L. und Wilson, E. S. Schnelle colorimetrische Prüfung von Belladonna und Stramonium 379.

Anderson, H. H. siehe Valley, G. E.

Andrews, J. C. und Grandall Andrews, Kathleen. Substanzen, die die Farbentwicklung bei der Sullivanschen Methode zur Cystinbestimmung hemmen 452.

Antener, Ilse siehe Woker, Gertrud.

Antrobus, H. siehe Louden, C.

Arbeitsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bestimmung des metallischen Eisens in Schlacken 50.

McArdle, E. H., Moore, J. C. Terrell, H. D. und Haines, E. C. Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffverdünnungsmitteln mit hoher Lösefähigkeit 363.

Arnon, D. I. siehe Stout, P. R.

Arrhenius, O. und Riehm, H. Bestimmung von Kalium 328.

Artamonow, P. A. siehe Botkowskaja, E. I.

Aschaffenburg, R. Schnellbestimmung der Trockensubstanz in Milch und Milchprodukten 62.

Ashburn, H. V. siehe Pierre, W. H.

Auerbach, M. E. Volumetrische Schätzung von Atabrinhydrochlorid und Rivanollactat 381.

Aurednik, L. siehe Enders, C.

Avoni, G. siehe Scagliarini, G.

Awe, W. Analyse einiger Opiumalkaloide im ultravioletten Licht 35. — Erfahrungen bei der Untersuchung von Arzneimitteln 153. — Reaktion zur Charakterisierung des Papaverins 154.

Badger, A. E. und Harman, C. G. Bestimmung der Dichte von geschmolzenem Glas 366.

Bahrdt, W. Stöchiometrische Aufgabensammlung. 4. Aufl. 113 [L].

Bailey, A. J. Apparat für beschleunigte Sublimation 304.

Bakos, A. siehe Kocsis, E. A.

Ballay, M. und Delbart, G. Über die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Chrom und Aluminium in Sondergußeisen 51.

Banchetti, A. Reaktion von Salicylsäure mit Eisen^{III}-Ionen und ihr Nachweis in Acetylsalicylsäure 360.

Bandel, G. Chemische Analyse der organischen Kunst- und Lackrohstoffe 369.

Baranow, G. S. und Tschibissow, K. W. Fehler bei der Messung photographischer Schwärzungen 375.

Barker, W. F. und Shuttleworth, S. G. Quantitative Analyse von Mischungen aus starken und schwachen Säuren sowie Puffer- und Neutralsalzen 316.

Barta, L. und Marschek, Z. Bestimmung von Pyridin in Gegenwart von Pyridinhomologen 453.

Bartelt, O. Bestimmung von „Spurenelementen" in Düngesalzen 71.

Bauer, Emil. System aus Kieselsäure und Flußsäure 194.

Bauer, K. H. Die Lehrapotheke, Band 2: Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches VI. 2. Aufl. 151 [L]. — Die Lehrapotheke, Band 3: A. Mosig, Pharmakognosie, I. Teil, 2. Aufl. 151 [L].

Baumeister, M. siehe Kofler, L.

Benedetti-Pichler, A. A. siehe Niederl, J. B.

Benedetti-Pichler, A. A. und Rachele, J. R. Erfassungsgrenze von einfachen bestätigenden Reaktionen 124.
Bengtsson, N. G. siehe Franck, O.
Berenblum, I. und Chain, E. Colorimetrische Phosphatbestimmung 60.
v. Bergen, W. Mikroskopische Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wolle 319.
Berl, E. und Koerber, W. Bestimmung von gesättigten, aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen der Cyclohexanreihe 129.
Bessonow, I. M. siehe Stadler, L. G.
Bickford, C. F. und Schoetzow, R. E. Prüfung von Cysteinhydrochlorid durch jodometrische Titration 452.
Bielański, A. siehe Skapski, A.
Binnington, D. S., Johannson, H. und Geddes, W. F. Bestimmung der Qualität von Makkaroniprodukten 71.
Birnbaum, N. und Edmonds, S. M. Anwendung des Silberreduktors zur Bestimmung von Uran und Kupfer 120.
Bischof, E. und Geuer, G. Photometrische Kobaltbestimmung in Stählen 435.
Blancpain, C. siehe Meunier, P.
Blinc, M. siehe Samec, M. Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke 112 [L].
Blume, J. M. siehe Carolus, R. L.
Boberkowa, O. T. und Nowitzkaja, A. F. Elektrolytische Nickelbestimmung im Stahl 56.
Bodenstein, M. und Jost, W. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Boehm, R. und Bournot, K. Prüfung von Atophan mit Kalilauge 154.
Böttger, W. Erfahrung und Theorie in ihrer Bedeutung für die Analytik 428.
Bogatzki, G. Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Eisen und Stahl 432.
Bogdantschenko, A. G. Bestimmung des Siliciums in Ferrowolfram 439.
Bohm, E. Nitratnachweis in Milch 62.
Boldizsár, I. siehe Schulek, E.
Bolin, D. W. und Khalapur, A. M. Bestimmung von Carotin in Lebensmitteln 68.
Borellini, L. Wasserbestimmung in absolutem Alkohol 307.
Boretzkaja, T. W. siehe Sweschnikow, A. T.
Botkowskaja, E. I. und Artamonow, P. A. Bestimmung der Aktivität eines Katalysators 378.
Bournot, K. siehe Boehm, R.
Boutry, G. A. Messung der diffusen und effektoptischen Dicke 375.
Bouyoucos, G. J. Schnellbestimmung des ständigen Welkpunktes und Freilandbestimmung des Zusammenhanges zwischen Bodenfeuchtigkeit und Welkpunkt 159.
Bramley, G. E. A. und Raine, T. Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren 233.
Brandstätter, Maria. Analyse eines Gemisches von Sandoptal und Proponal mittels Mikrorefraktionsbestimmung 389, 391. — Siehe auch Kofler, Adelheid; Kofler, L.
Braunsdorf, K. Bestimmung der Wichte und der Dichte von Flüssigkeiten in der lebensmittelchemischen Praxis 136.
Bray, R. H. siehe Dickman, S. R.
Breuer, K. Erfahrungen mit dem Wasserdurchlässigkeitsprüfer von Schopper 320.
Brower, T. E., Larsen, B. M. und Shenk, W. E. Wasserstoffreduktionsmethode zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs im Stahl 233.
Brown, E. H., Morgan, H. H. und Rushton, E. R. Analyse von Rohphosphor sowie von Phosphor enthaltendem Schlamm 58.
Bruneel, J. siehe Lespagnol, A.
Brunner, R. siehe Schreder, K.
Buckler, E. J. siehe Norrish, R. G. W.
Büttner, G. Sulfatgehalt von Tauhonigen 69.
Bulian, W. und Fahrenhorst, E. Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen 137 [L].
Bullard, R. L. siehe Mc Mullen, E. W.
Burke, Ch. E. siehe Noyes, W. A.

Butenko, G. A. siehe Sanko, A. M.

Carlsohn, H. Chemisches Verhalten von Bleicherden 366.
Carlsohn, H. und Müller, Gerhard. Chemisches Verhalten von Bleicherden 366.
Carolus, R. L., Hester, J. B. und Blume, J. M. Feststellung von Düngermangel beim Pflanzenwachstum 149.
Castro, R. J. siehe Meyer, O.
Cauer, G. siehe Cauer, H.
Cauer, H. und Cauer, G. Die Bestimmung des Magnesiums in den Nebelkernen und Niederschlägen der freien Atmosphäre 81. — Bestimmung von Magnesiumchlorid in Nebelkernen 85.
Caulkin, H. A. Untersuchung von Lobelia und ihren Zubereitungen auf Alkaloide 383.
Centnerszwer, M. und Szedrowicz, J. Titration von Manganat in Gegenwart von Permanganat 58.
Cernătescu, R. und Văscăutanu, E. Bestimmung von Pyridin in seinen Verbindungen mit Metallsalzen 453.
Chain, E. siehe Berenblum, I.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bestimmung des Aluminiums in Stahl als Oxyd und Oxychinolinverbindung 54.
Chiu, Yü Chih und Willems, F. Wasserstoff, seine Bestimmung und sein Verhalten in Stählen 232.
Chmelewski, W. I. siehe Posstowski, I. J.
Chrétien, A. und Kraft, J. Konduktometrische Titration löslicher Orthophosphate 60.
Christiansen, J. A. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Clayton, Ellis. Identifizierung von Farbstoffen auf der Faser 319.
Cleghorn, R. A. und Jendrassik, L. Photometrische Stickstoffbestimmung 218.
Combes, K. C., Ford, C. S. und Schaer, W. S. Mobilometer zum Messen der Dichte von flüssigen und halbflüssigen Fetten 459.
Corran, J. W. siehe Terry, R. C.
Costeanu, N. D. Nachweis und Bestimmung von Magnesium in Pflanzen 157.
Cremer, Erika siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Crupi, V. siehe Romeo, A.
Csokán, P. Capillaranalyse der salzsauren Salze des Morphins, Kodeins und Papaverins 37. — Spektroskopischer Nachweis der Opiumalkaloide 344, 350. — Spektralanalytische Untersuchungen 345.
Csokán, P. und Laki, K. Absorptionskurve des Narceins 349.
Cunningham, Th. R. und Hamner, H. L. Zur Stickstoffbestimmung in nichtrostenden Stählen 237.

Daglish, C. und Wokes, F. Chemische Untersuchung von gepulvertem Mutterkorn 382.
Darnielle, R. B. siehe Denison, I. A.
Davies, C. W. und Innes, R. F. Analyse von Mischungen aus starken und schwachen Säuren und Pufferlösungen 316.
Dawson Martin, Vera siehe Hixon, R. M.
Dede, L. Bestimmung von Nickel und Kobalt mit Hilfe von Persulfat 25.
Dede, L. und Zieriacks, Hedwig. Über die Oxydation des Nickel$_{II}$-hydroxyds und Kobalt$_{II}$-hydroxyds durch Persulfat 25.
Delbart, G. siehe Ballay, M.
Denison, I. A. und Darnielle, R. B. Elektrolytische Korrosionsprüfung und wirkliche Korrosionstätigkeit der Böden 317.
Deshusses, J. siehe Valencien, Ch.
Dickman, S. R. und Bray, R. H. Beseitigung der Phosphate aus Wasserstoffperoxydlösungen 125.
Diepschlag, E. Bestimmung wichtiger Komponenten der Martin-Schlacke 437.
Diergarten, H. Bestimmung des Wasserstoffs in Stählen 231.
Dietz, W. Abtrennung des Chroms aus Erzen und Stählen 228.
Dolinski, P. I. Gleichzeitige Bestimmung von Chrom und Silicium in Ferrochrom 228. — Volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs in raffiniertem Ferrochrom 234.
Dombrowski, Anna siehe Fischer, W. M.

Dotterweich, F. H. und Huff, W. J. Bindung der Adsorptionskraft von kolloidalem Eisen^{III}-oxyd durch Farbstoffadsorption 122.

Dravnieks, A. und Straumanis, M. Ein Beitrag zur polarographischen Arbeitstechnik 31.

Dreisbach, R. R. Umrechnung des spezifischen Gewichtes bei 25°/25° C auf Dichte bei einer beliebigen Temperatur zwischen 0° und 40° C 123.

Drogin, I. Bewertungsmethoden von Gasruß 375.

Dubinski, A. P., Saikin, L. S. und Ponomarew, W. D. Schnellbestimmung von Martinschlacke 231.

Dultz, G. Pharmazeutische Eisenpräparate und die Bestimmung des Eisens 151. — Bestimmung von p-Oxybenzoesäuremethyl- und propylester 386, 391.

Dybing, O. siehe Hansen, K.

Dyer, W. J. und Wrenshall, C. L. Colorimetrische Bestimmung von Phosphaten 60.

Ebihara, T. siehe Fujita, A.

Eckert, R. Bestimmung von Belladonna-Extrakt in Arzneizubereitungen 156.

Edmonds, S. M. siehe Birnbaum, N.

Effern, J. Nachweis von Butterfarben 65.

Ehrnst, L. siehe Koch, J. R.

Eidmann, F. E. Verwendung von Selen in der Saatgutprüfung 464.

Elliott, K. A. C. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].

Emmert, E. M. Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens 149.

Enders, C. und Hartong, B. D. Ursachen der Unsicherheit bei der Bestimmung des Lösungsgrades des Malzes 133.

Enders, C., Nowak, G. und Pfahler A. Bestimmung der Malzlösung durch Sedimentation 134.

Enders, C. und Schneebauer, F. Schnellbestimmung der Keimfähigkeit von Gersten 132.

Enders, C., Schneebauer, F., Aurednik, L. und Pfahler, A. Beurteilung der Malzlösung 133.

Engelke, H. Versuche zur Beschleunigung und Verbilligung der Eiweißbestimmung bei Getreide 70.

Englis, D. T. siehe Keirs, R. J.

Erdelmeier, K. siehe Wojahn, H.

Erlenmeyer, H. und Gärtner, H. Bestimmung von schwerem Wasser 127.

Etheridge, A. T. Bestimmung von Aluminium in Stahl 55.

Eubel, J. siehe Vogel, E.

Eva, W. J., Milton, N. und Geddes, W. F. Bestimmung der Asche von Mehlen 70.

Evrard, V. Unterscheidung von Weinsäure und Citronensäure 351.

Eyrard, A. siehe Guittonneau, G.

Fachini, S. und Martinenghi, G. Unterscheidung von gepreßtem und raffiniertem Olivenöl 65.

Fahrenhorst, E. siehe Bulian, W.

Farkas, A. und Farkas, L. Thermometer für tiefe Temperaturen 301.

Farkas, L. siehe Farkas, A.

Fearon, W. R. und Gillespie, W. A. Bestimmung von Chloriden nach dem Adsorptionsverfahren 270.

Fedorowa, N. W. Gleichzeitige Bestimmung von Eisen^{III}-chlorid und Salzsäure in Ätzlösungen 48.

v. Fellenberg, Th. und Rusiecki, W. Bestimmung des Trübungsgrades von Honig 70.

Fellows, R. L. siehe Lange, L. A.

Ferguson, G. E. und Scheflan, L. Verwendung von Trockeneis als Vorbeugungsmittel gegen atmosphärische Oxydation 125.

Fischer, Emil und Schrader, H. Reaktion von Glykokolläthylester mit Chinon 357.

Fischer, Robert. Saponinnachweis mittels der Blutgelatinemethode 76. — Untersuchung flüchtiger und flüssiger Substanzen mit dem Mikroschmelzpunktsapparat 390, 391.

Fischer, W. M., Steikman, Alma und Dombrowski, Anna. Trennung kleiner Mengen Calcium von großen Mengen Magnesium 103.

Fleury, P. und Harlay. Titration von Eisen^{III}-Lösungen mit Kaliumpermanganat 48.

Folkmann, Fr. Colorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure 69.

Ford, C. S. siehe Combes, K. C.
Frahm, E. D. G. und Koolhaas, D. R. Untersuchung des Öles von Aleurites trisperma 65.
Franck, O. und Bengtsson, N. G. Bestimmung des Kalibedarfs des Bodens 149.
Freudenberg, K. Gewinnung des Catechins 448.
Fromherz, H., Sonderhoff, R. und Thomas, H. Bestimmung des D_2O-Gehaltes speziell kleiner Wassermengen 126.
Fuchs, P. Indirekte Analyse organischer Gemische durch Verbrennung mit besonderer Anwendung auf pflanzenchemische und tierphysiologisch-chemische Fragen 260. — Untersuchung des Fett-Kohlenhydrat-Umsatzes im Tierkörper 260, 261, 268.
Fujita, A. und Ebihara, T. Colorimetrische Bestimmung von Vitamin C 69.

Gad, G. Bestimmung größerer Mengen Zink in gewerblichen Abwässern 67.
Gärtner, H. siehe Erlenmeyer, H.
Galecki, J. siehe Niemczycki, St.
Galter, E. Prüfung von Kleber 70.
Ganguly, S. C. Bestimmung von Fumar- und Maleinsäure in Gegenwart von Bernsteinsäure und Phosphatpuffer 354.
Gardner, R. Analysierung von Malzextrakt durch selektive Fermentation 134.
Gatterer, A. und Junkes, J. Spektrographische Kohlenbestimmung in Eisen 234.
Geddes, W. F. siehe Binnington, D. S.; Eva, W. J.
Gehle. Gasanalyse im Orsatapparat 456.
Gerber, A. B. und Miles, F. T. Bestimmung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure 60.
Gerendás, M. siehe v. Kiss, A.
Gerlach, Walther. Magnetische Bestimmung des Eisengehaltes von Messing 50.
Geuer, G. siehe Bischof, E.
de Giacomi, R. Bestimmung von Citronensäure, Weinsäure und Weinstein in Gegenwart von Zucker 351.
Giesecke, F. und Rathje, W. Flammenphotometrische Kaliumbestimmung in Pflanzenaschen 145.
Giesecke, F., Rathje, W. und Krummel, W. Spektralanalytische Kaliumbestimmung in Pflanzenaschen 146.
Gilfillan, E. S. Bestimmung von schwerem Wasser 127.
Gillespie, W. A. siehe Fearon, W. R.
Girardet, A. Extinktionskurven des Morphins 345.
Gmelin, P. Physikalische Meßverfahren in der chemischen Industrie 376.
Gneist, K. Silofutteruntersuchung 139. — Diagramme zur Berechnung der Säuren im Silofutter 142, 143.
Goldberg, E. Spektrodensograph 376.
Golowaty, R. N. Über die verschiedenen Einflüsse auf die bei der Kupferfällung mit Schwefelwasserstoff mitgerissene Eisenmenge 48.
Gordon, K. und Lehmann, J. F. Fortlaufende Messung von Kohlendioxydspuren in Gasgemischen 377.
Gotta, A. und Seehof, H. Die Neßler-Reaktion und ihre Anwendung zur Bestimmung des Stickstoffs in technischen Eisenlegierungen 216.
Graf, Frida siehe Wasicky, R.
Grandall Andrews, Kathleen siehe Andrews, J. C.
Grangaud, R. Waschen und Isolieren des Bariumsulfatniederschlages bei der mikrogravimetrischen Schwefelbestimmung 61.
Grant, J. Optische Untersuchung von Edelsteinen 376.
Graßmann, W. und Hanschke, E. Colorimetrische Bestimmung von SH-Verbindungen 450.
Green, A. G., Yeoman, A., Jones, J. R., Stephens, F. G. C. und Haley, G. A. Identifizierung von Farbstoffen auf der Faser 319.
Griffith, G. Vergleich von Schnellbestimmungen für Bodennährsalze mit Laboratoriumsanalysen 72.
Grigorjew, P. N. und Koshin, Je. I. Schnellbestimmung von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Schwefeltrioxyd in Portlandzement 314.

Grimme, Cl. Bestimmung von Arbutin und Methylarbutin 79.
Grinšteins, V. siehe Ievinš, A.
Großfeld, J. und Timm, H. Neue Kennzahl für Olivenöl 63.
Gründer, W. Sedimentograph 70.
Grüß, H. Messung der Wärmeleitfähigkeit 376.
Grundberg, V. Verbesserung der Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl 238.
Guillaume, A. Bestimmung der Gesamtalkaloide in galenischen Chinazubereitungen 379.
Guillot, L. siehe Vizern.
Guittonneau, G., Mocquot, G. und Eyrard, A. Untersuchung der Mikroflora der Verbrauchsmilch 63.
Gyémant, A. Über die Entstehung einer kolloiden Lösung von Bariumsulfat 394, 428.

Haines, E. C. siehe Mc Ardle, E. H.
Haley, G. A. siehe Green, A. G.
Hamner, H. L. siehe Cunningham, Th. R.
Hampe, R. siehe Schreder, K.
Hanschke, E. siehe Graßmann, W.
Hansen, K. und Dybing, O. Mikrobestimmung von Deuteroäthyläther 312.
Hardin, L. J. siehe Mac Intire, W. H.
Hardy, A. C. Recording Color Analyzer 376.
Mc Hargue, J. S. und Offutt, E. B. Destillationsapparat zur Bereitung metallfreien destillierten Wassers 304.
Harlay siehe Fleury, P.
Harman, C. G. siehe Badger, A. E.
Harris, E. J. Analyse von Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol 306.
Hart, R. T. siehe Iddles, H. A.
Hartong, B. D. siehe Enders, C.
Hauser, G. F. Die sedimetrische Kalibestimmung und ihre Verwendung bei Bodenuntersuchungen 327. — Nichtaustauschbare Festlegung des Kalis im Boden 329.
Hecht, H. Werkstoffprüfung auf dem Gebiet der Baustoffe 314.
Hegstedt, D. M. siehe Olson, F. R.
Henesey, F. Gehaltsbestimmung von Indigoküpe und reduzierten Indigoderivaten 315.
Herrmann, P. Apparat zur selbsttätigen Reinigung von Laboratoriumsgeräten 136.
Hertelendi, L. Über den Aufschluß von Zinnlegierungen mit Salzsäure und die jodometrische Bestimmung des Zinns 277.
Herzog, F. siehe Janke, A.
Hess, W. Apparat zur Nitrierung von Kohlenwasserstoffen 130.
Hessenbruch, W. und Oberhoffer, P. Bestimmung des Wasserstoffs in Stählen 231.
Hester, J. B. siehe Carolus, R. L.
Hettche, O. Die colorimetrische Bestimmung des Chlor-Ions 270. Nachweis von Grundwasserströmen 271.
Heyrovský, J. Polarographie 110 [L].
Hirschbold-Wittner, F. siehe Hönigschmid, O.
Hixon, R. M. und DawsonMartin, Vera. Elektrodialysierapparat für Stärke 442.
Hönigschmid, O. Atomgewichtsbestimmungen im Jahre 1941 114.
Hönigschmid, O. und Hirschbold-Wittner, F. Atomgewicht von Samarium 114. — Atomgewicht von Ytterbium 114.
Hönigschmid, O. und v. Mack, M. Atomgewicht von Zink 114.
Holló, Zs. siehe Kocsis, E. A.
Holm, V. C. F. siehe Thompson, J. G.
Holthöfer, H. Ergänzungsheft nach dem Stand vom 10. 3. 1942 zu Holthöfer und Juckenack, Lebensmittelgesetz. 2. Aufl., Band II 132 [L].
Horn, Gertrud M., Kaufman, K. L. und Mittelstaedt, S. G. Bestimmung des Strychnins in Tinctura strychni 379.
D'Huart, G. Apparat zur Schwefelbestimmung in Gußeisen und Stahl 239.
Huff, W. J. siehe Dotterweich, F. H.
van Hulssen, C. J. und Koolhaas, D. R. Bestimmung von Catechin und Catechingerbstoff in Gambir 447.
Hutchinson, C. A. und Johnston, H. L. Atomgewicht von Fluor 114.

Iddles, H. A., Low, A. W., Rosen, B. D. und Hart, R. T. Bestimmung von Carbonylverbindungen 446.
Ievinš, A. und Grinšteins, V. Zur Bestimmung des Calciums als Wolframat 288.
Illari, G. Methoden zur Bestimmung der Salicylsäure 359.
Illing, E. T. Über Mohlers Prüfung auf Benzoesäure 359.
Incze, G. Jodometrische Bestimmung des Zinns in seinen Legierungen 277.
Innes, R. F. siehe Davies, C. W.
MacIntire, W. H., Shaw, W. M. und Hardin, L. J. Direkte Bestimmung des verfügbaren P_2O_5-Gehaltes von Düngemitteln 73.
Ishii, R. Schnellbestimmung von Silicium in Eisen und Stahl 438, 439. — Siehe auch Wada, I.

Jacob, K. D. siehe Reynolds, D. S.
Jakowatz, H. J. siehe Schäffner, A.
Jakowlew, P. J. siehe Malow, S. I.
Jander, Wilhelm. Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse) 3. Aufl. 126 [L].
Janke, A. und Herzog, F. Bestimmung des Gerstenextraktes mit Superclastase und Diastase 133.
Janke, A., Jirak, L. und Strunz, W. Bestimmung des Gerstenextraktes mit Bakterienamylasen 133.
Jaretzky, R. und Lindner, W. Saponinnachweis mittels der Blutgelatinemethode 76.
Jaycox, E. K. siehe Ruehle, A. E.
Jaycox, E. K. und Ruehle, A. E. Quantitative spektrographische Analyse durch Messen der relativen Intensitäten 117.
Jefimenko, O. Bestimmung der Alkaloide des Chinaholzes 379.
Jelissejew, A. A. siehe Malow, S. I.
Jellinek, B. Charakteristische Reaktion des Yperits 457.
Jendrassik, L. siehe Cleghorn, R. A.
Jirak, L. siehe Janke, A.
Johannson, H. siehe Binnington, D. S.
Johnston, H. L. siehe Hutchinson, C. A.
Jones, J. R. siehe Green, A. G.
Jordan, L. siehe Vacher, H. C.
Jordan, L. und Swindells, F. E. Bestimmung von Stickstoff in Stählen 237.
Josefinowa-Goldfein, J. M. siehe Teiss, Rufina W.
Jost, W. siehe Bodenstein, M. — Siehe ferner Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Jowett, M. Manometrische Bestimmung flüchtiger, in Wasser löslicher Substanzen 313.
Jungkunz, R. siehe Pritzker, J.
Junkes, J. siehe Gatterer, A.
Jusichin, A. N. Quantitative Analyse eines Gemisches aus Äthylalkohol, Äthyläther und Wasser 308.

Kačeev, A. P. siehe Šestakov, A. G.
Kaczkowski, W. Wasch-, Wasser- und Schweiß-Echtheitsprüfungen von Färbungen 317.
Karaoglanov, Z. Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. V. Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4^{\prime\prime}$ 92. — Die Trennung des Calciums vom Magnesium nach dem Oxalatverfahren 102.
Karaoglanov, Z. und Sagortschev, B. Mechanismus von Fällungsvorgängen 284.
Karpow, B. G. und Sssawtschenko, G. S. Bestimmung von Silicium in Ferromangan, Gußeisen und Stahl 236.
Katakousinos, D. Bestimmung von Calcium als Wolframat 288, 289, 293.
Kaufman, K. L. siehe Horn, Gertrud M.
Kawe, A. Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs in Trink- und Gebrauchswasser 67.
Keirs, R. J. und Englis, D. T. Lösungsmethode für die spektrographische Analyse 119.
Kellett, E. G. Colorimetrische Prüfung auf freien Alkohol in Estern, Äthern und Ketonen 305.
Kempf, H. und Abresch, K. Bestimmung von Stickstoff in technischen Eisenlegierungen 217.
Keresztesy, J. C. siehe Taylor, T. C.
Kertscher, F. Flammenphotometrische Bestimmung des Kaliums in Neubauer-Pflanzenaschen 146.
Keßler, K. Apparat zur selbsttätigen Reinigung von Laboratoriumsgeräten 136.

Khalapur, A. M. siehe Bolin, D. W.
Kilpatrick, M. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111 [L].
Kindscher, E. Grenzflächenprobleme und ihre Bedeutung für die Materialprüfung 377.
Kipphan, H. Bestimmung der Keimfähigkeit der Gerste mit Natriumhydrogenselenit 132.
v. Kiss, A. Spektralanalytische Untersuchungen 345.
v. Kiss, A. und Gerendás, M. Spektralanalytische Untersuchungen 345.
Kisskalt, K. Bestimmung des Chlorid-Ions im Wasser 271.
Kitamura, R. Reaktion zwischen organischen Schwefelverbindungen und Wasserstoffperoxyd 451.
Kitasato, N. Extinktionskurven des Morphins 345.
Kiyomizu, S. Magnetische Schüttelvorrichtung 303.
Klein, W. siehe Scheunert, A.
Klein, W. und Steuber, Maria. Bestimmung der Verbrennungswärme 264.
Klinc, L. Mikrochemische Buttersäurebestimmung 353.
Klinger, P. Bestimmung des Aluminiums im Stahl als Oxyd und Oxychinolinverbindung 54.
Kluin, G. Refraktometrische Fettbestimmung in ölhaltigen Rohstoffen 64.
Koch, A. siehe Rohmann, C.
Koch, J. R., Nelson, O. und Ehrnst, L. Viscosimeter zur Bestimmung der proteolytischen Kraft des Malzes 134.
Koch, W. Colorimetrische Bestimmung von Aluminium 18.
Kocsis, E. A. Tüpfelnachweis einiger Ionen 42.
Kocsis, E. A. und Bakos, A. Capillaranalyse 35.
Kocsis, E. A. und Holló, Zs. Über die Capillar-Analyse einiger wichtiger Opium-Alkaloide im filtrierten ultravioletten Licht 35.
Kocsis, E. A. und Horvai, R. Umbelliferonessigsaures Natrium als Indikator 43, 274.
Kocsis, E. A. und Kovács, E. Zur Bestimmung des phenyläthylbarbitursauren Natriums 40.
Kocsis, E. A. und Pettkó, E. Über einige neue Luminescenzindikatoren 45.
Kocsis, E. A. und Zádor, Gy. Morin als Luminescenzindikator 42. — Thioflavin S als Luminescenzindikator 274.
Köhle, H. ABC des Chemielaborwerkers 138 [L].
Koerber, W. siehe Berl, E.
Kofler, Adelheid und Brandstätter, Maria. Polymorphie und Mischbarkeit in der isomeren Gruppe Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol 390, 391.
Kofler, L. Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen 385, 391.
Kofler, L. und Baumeister, M. Gehaltsermittlung von Gemischen organischer Substanzen mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385.
Kofler, L. und Brandstätter, Maria. Unterscheidung von Substanzen, deren Mischprobe keine deutliche Schmelzpunktserniedrigung zeigt 386, 391.
Kofler, L. und Lindpaintner, E. Mikroskopische Untersuchung an polymorphen Substanzen 361.
Kofrányi, E. siehe Kraut, H.
Kohlrausch, F. Untersuchungen über die übersättigten Lösungen von Magnesiumoxalat 93, 103. — Löslichkeit von Magnesiumoxalat 98. — Leitfähigkeit von Bariumsulfatlösungen 284.
Kohlrausch, F. und Mylius, F. Untersuchungen über die übersättigten Lösungen von Magnesiumoxalat 93, 103.
Komarowa, L. Bestimmung von Kohlenhydraten und Kohlenhydratgemischen 442.
Kononjuk, R. T. Maßanalytische Schnellbestimmung von Phosphor in Holzkohle 59. — Bestimmung von Phosphor in unlöslichen Erzrückständen 59.
Koolhaas, D. R. siehe Frahm, E. D. G.; van Hulssen, C. J.; Meijer, Th. M.
Korenman, I. M. Mikrobestimmung der Essigsäure 352.
Korshenowski, G. A. und Rekeda, J. N. Alkalimetrische Bestimmung des Citronensäuregehaltes als Pentabromaceton 351, 352.

Koshin, Je. I. siehe Grigorjew, P. N.
Kovács, E. siehe Kocsis, E. A.
Kowtun, M. S. Stickstoffbestimmung im Stahl 238.
Kraft, J. siehe Chrétien, A.
Kraut, H., Rohdewald, M., Weischer, Ae. und Kofrányi, E. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Kremann, R. und Marktl, H. Schmelzdiagramm des Systems Benzophenon-Pikrinsäure 388, 391.
Kremann, R. und Strohschneider, W. Über binäre Lösungsgleichgewichte 388, 391.
Kriwenko, I. N. Schnellbestimmung der Grundelemente von Gußeisen aus einer Probe 51.
Kröner, W. Einfache Bestimmung der Wasseraufnahme von Quellstärke 132.
Krüger, A. Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat 85.
Krummel, W. siehe Giesecke, F.
Kühn, S. Temperaturabhängigkeit der Wurzelaufnehmbarkeit der Bodenphosphorsäure 150.
Kuhlmann, A. G. Bestimmung flüchtiger Säuren 360.
Kuhn, A. und Schäfer, G. Polarimetrische Bestimmung von Arbutin 79.
Kusmitschew, M. I. Bestimmung von Silicium in Gußeisen und Stahl 235.
Kutzelnigg, A. Mikrochemische und luminescenzanalytische Untersuchung von Metalloberflächen 42.

Laki, K. siehe Csokán, P.
Lange, L. A. und Fellows, R. L. Bestimmung der Korngrößenverteilung von Emaillepulver 365.
Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. 129 [L].
Lapin, N. N. und Temjanko, W. S. Bestimmung von Aluminium in Eisenerzen 56.
Larsen, B. M. siehe Brower, T. E.
Lautié, R. Lösen molybdänhaltiger Stähle zwecks Bestimmung oder Gewinnung des Molybdäns 229.
Lazzari, G. Rasche Bestimmung des Wassers in Butylalkohol 308.
Lehmann, J. F. siehe Gordon, K.
Lehmann, W. Flammenphotometrische Kaliumbestimmung im Vergleich zur gewichtsanalytischen Bestimmung in Pflanzenaschen, Futter- und Düngemitteln 147.
Lehrer, E. Physikalische Meßverfahren in der Gasanalyse 377.
Leick, J. Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. 3. Aufl. 138 [L].
Lemarchand. Trennung des Calciums vom Magnesium nach dem Oxalatverfahren 102.
Lepper, W. Vereinfachte Kalibestimmung im kalkhaltigen Nitrophoska durch direktes Fällen des wasserlöslichen Kalis als Perchlorat 27. — Fällung von Kalium als Perchlorat 28. — Einfluß der im Sauerfutter vorhandenen Kohlensäure und Milchsäure und des Schwefelsäurezusatzes bei der Destillation auf die Werte der Gesamtessig- und -buttersäure sowie ihre Bestimmung nach Zusatz von Weinsäure 143. — Bestimmung des Wassergehaltes in Raps 144.
Lespagnol, A. und Bruneel, J. Studium der Jodzahl von Zimtsäurederivaten 360.
Leszczyński, St. siehe Malecki, J.
Letonoff, T. V. Colorimetrische Bestimmung der Chloride 270.
Liebig jun., G. F. Ganzglasdestillationsapparat mit automatischer Schwimmerzuführung 303.
Lindner, W. siehe Jaretzky, R.
Lindpaintner, E. Bestimmung von Arbutin und Methylarbutin in Drogen 79. — Mikroskopische Untersuchung an polymorphen Substanzen 361. — Siehe auch Kofler, L.
Liotta, S. Ganzglas-Kugelventilrührer 305.
Lipkin, D. siehe Marks, E. M.
Littmann, H. Refraktometrische Fettbestimmung 64.
Ljubimowa, S. A. siehe Milosslawski, N. M.
Lochte, H. L. siehe Schutze, H. G.
Löddesöl, A. Elektrodialysierapparat 443.
Loew, G. Schnelle Ölbestimmung in Samen, Ölkuchen, Mehlen usw. 65.

Lohrer, W. Zur qualitativen Analyse der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe 1.
Louden, C. und Antrobus, H. Bestimmung der Blausäure in Leinölkuchen 65.
Low, A. W. siehe Iddles, H. A.
Lucas, H. J. siehe Redemann, C. E.
Ludwig, E. siehe Schöberl, A.
v. Luft, G. Saponinnachweis mittels der Blutgelatinemethode 76.
Lumsden, J. siehe Okell, F. L.
Luten, D. B. Bestimmung von schwerem Wasser 128.

v. Mack, M. siehe Hönigschmid, O.
Maffei, F. J. Chemische Analyse von Gips 315.
Magaram, K. K. siehe Terentjew, A. P.
Malecki, J. und Leszczyński, St. Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenschwamm 50.
Malow, S. I., Jakowlew, P. J. und Jelissejew, A. A. Colorimetrische Schnellbestimmung von Silicium in Spezialstählen 235.
Malow, S. I. und Jelissejew, A. A. Bestimmung von Kobalt in Stahl 56.
Mark, H. und Simha, R. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111 [L].
Marks, E. M. und Lipkin, D. Reaktion aliphatischer Äther mit Denigès-Reagens 313.
Marktl, H. siehe Kremann, R.
Marschek, Z. siehe Barta, L.
Martinenghi, G. siehe Fachini, S.
Martini, A. Mikroreaktion des Brucins und Strychnins 379.
Matavulj, P. G. siehe Puschin, N. A.
Mathesius, L. Bestimmung des metallischen Eisens in Schlacken 49.
Matthews, N. W. Oxydimetrische Bestimmung von Eisen II-carbonat mit Kaliumdichromat 49.
Meijer, Th. M. und Koolhaas, D. R. Bestimmung von Rotenon in der Derriswurzel 462.
Mellon, M. G. und Tigelaar, J. Titration einiger Alkaloide 156.
Meunier, P. und Blancpain, C. Bestimmung des antineuritischen Vitamins 68.
Meyer, O. und Castro, R. J. Bestimmung des Wasserstoffs in Stählen 231.
Meyer, O. und Willems, F. Bestimmung des Wasserstoffs in Stählen 231.
Meyer, Walter. Nachweis von Methylalkohol oder (und) Isopropylalkohol in weingeisthaltigen Präparaten 307.
Michailowa, N. F. Schnellbestimmung von Phosphor in Eisenerzen 59.
v. Miko, G. Wertbestimmung der Pentamethylentetrazol - Präparate (Cardiazol, Tetracor) 381.
Miles, F. T. siehe Gerber, A. B.
Milosslawski, N. M. und Ljubimowa, S. A. Bestimmung von Eisen in Schlacken 49.
Milton, N. siehe Eva, W. J.
Mischonsniky, S. Schnellbestimmung von Zinn in Stahl und Gußeisen 440.
Misson, M. Schnellbestimmung des Chroms in legierten Stählen 228.
Mitchell, C. A. Bestimmung von Catechin und Catechingerbstoff 447.
Mittasch, A. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111 [L].
Mittelstaedt, S. G. siehe Horn, Gertrud M.
Mocquot, G. siehe Guittonneau, G.
Mohler, H. Chemische Kampfstoffe 458.
Moore, J. C. siehe Mc Ardle, E. H.
Morgan, H. H. siehe Brown, E. H.
Morgan, M. F. Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens 149. — Boden- und Pflanzengewebeprüfungen auf Spurenelemente 160.
Morin, Ch. Die Vitalische Reaktion 157.
Moritz, O. Bestimmung von Arbutin und Methylarbutin 79.
Mosig, A. Pharmakognosie I. Teil. 2. Aufl. 151 [L].
Mühlenbach, V. Bestimmung geringster Manganmengen in chlorid- und kieselsäurereichen Wässern 66.
Müller, Gerhard siehe Carlsohn, H.
Mc Mullen, E. W., Ritchie, E. J. und Bullard, R. L. Bestimmung der Deckfähigkeit von Pigmenten 375.

Muller, J. A. Bestimmung des Gehaltes an Mangan und an aktivem Sauerstoff in Manganoxyd 57.
Murphy, B. F. Atomgewicht von Sauerstoff 114.
Murphy, B. F. und Nier, A. O. Atomgewicht von Kohlenstoff 114.
Musowskaja, N. W. siehe Stepin, W. W.
Mylius, F. siehe Kohlrausch, F.

Nagel, R. H. siehe Niederl, J. B.
Nechotenowa, T. I. Elektrometrische Bestimmung des Oxydations-Reduktionspotentials in Wasserbehältern 67.
Neisser, Kl. siehe Slotta, K. H.
Neljubina, A. I. Bestimmung geringer Mengen Naphthionsäure 356.
Nelson, O. siehe Koch, J. R.
Neumann, B. Bestimmung des metallischen Eisens in Schlacken 49.
Newman, M. S. Druckregulator für Vakuumdestillation 227.
Niederl, J. B., Niederl, V., Nagel, R. H. und Benedetti-Pichler, A. A. Quantitative organische Mikroanalyse ohne Mikrowaage 441.
Niederl, V. siehe Niederl, J. B.
Niemczycki, St. und Galecki, J. Erkennung der chronischen Streptokokkenmastitis mittels der elektrischen Leitfähigkeit der Milch 63.
Nier, A. O. siehe Murphy, B. F.
Niezoldi, O. Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. 3. Aufl. 126 [L].
Nikitin, J. K. Reaktion auf Aceton 310.
Norrish, R. G. W. und Buckler, E. J. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Nowak, G. siehe Enders, C.
Nowitzkaja, A. F. siehe Boberkowa, O. T.
Noyes, W. A. und Burke, Ch. E. Brechungsindices der Cyclopentylgruppe 462.

Oberhoffer, P. siehe Hessenbruch, W.
Offutt, E. B. siehe McHargue, J. S.
Okáč, A. Bestimmung von Aluminium bzw. der Fluoride mit Morin 42.
Okell, F. L. und Lumsden, J. Jodometrische Zinnbestimmung 282.
Olsen, A. L. Filtrierhilfe 302.
Olson, F. R., Hegstedt, D. M. und Peterson, W. H. Bestimmung von Carotin und Vitamin A in der Milch 68.
Oshima, Y. Gewinnung des Catechingerbstoffs 448.
Osstanin, S. Bestimmung des Stärkegehaltes von Kartoffeln 132.
Ostwald, Wolfgang. Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Band VIII: M. Samec, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke. 112 [L]. — Band IX: W. Philippoff, Viscosität der Kolloide 112 [L].

Papp, S. Schnellbestimmung der Härte und des Sulfetgehaltes von Brunnen- und Grundwässern 66.
Pauli, Wo. Elektrodialysierapparat 443.
Pavelka, F. Tüpfelreaktion auf Fluoride 161, 182.
Pearson, R. W. siehe Truog, E.
Peltzer, J. Fettbestimmung in Milch 62.
Perrin, J. Untersuchung über kolloide Lösungen 7, 17.
Pesez, M. Nachweis von Cocain 383.
Peterson, W. H. siehe Olson, F. R.
Pettkó, E. siehe Kocsis, E. A.
Petzold, F. Bestimmung des metallischen Eisens in Schlacken 50.
Pfahler, A. siehe Enders, C.
Philadelphia Paint and Varnish Production Club. Werte für den Gehalt an Naphthenen und Paraffinen in Kohlenwasserstoffverdünnungsmitteln 364.
Philippoff, W. Viscosität der Kolloide 112 [L].
Pierre, W. H., Tully, N. und Ashburn, H. V. Bestimmung des Säure- und Basenäquivalentes von Düngemitteln 74.
Pigott, E. C. Bestimmung des Aluminiums in legierten Stählen 52.
Pincus, A. G. Verhalten des Vanadins in der Glasschmelze 366.
Pinsl, H. Photometrische Schnellbestimmung des Kobalts in Stählen 434. — Reaktion von gelöster Kieselsäure mit Ammoniummolybdat 435, 436.

Podkopajew, L. N. Bestimmung von Aluminium und Aluminiumoxyd in Stahl 55.
Ponomarew, W. D. siehe Dubinski, A. P.
Poppoff, I. D. Bestimmung des Lignins in verholzten Pflanzenteilen 261.
Posstowski, I. J. und Chmelewski, W. I. Schnellanalyse des rohen und des angereicherten Anthracens auf Anthracengehalt 455.
Potjewijd, T. Reaktion auf Phosphat in Kodeinhydrochlorid 383.
Pritzker, J. und Jungkunz, R. Fälschung von Olivenöl 64.
Procter-Shaw. Gelatineverfahren zur Bestimmung der Gerbstoffe 447.
Prouty, C. C. Beurteilung der Sauberkeit von Milch 63.
Prshewalski, Je. S. siehe Tarassewitsch, N. I.
Ptschelinzew, D. A. Schnellbestimmung von Phosphor in Bronzen 59.
Puschin, N. A. und Matavulj, P. G. Brechungsindex flüssiger Gemische mit Pyridin als Komponente 388, 391.
Puschin, N. A. und Rikovski, I. I. Über Schmelzdiagramme binärer Substanzen 388, 391.

Quadrat, O. und Vcělák, Vl. Fehler bei der gravimetrischen Phosphorbestimmung in Eisenhüttenprodukten 440.

Rachele, J. R. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Raine, T. siehe Bramley, G. E. A.
Rankin, W. siehe Sullens, C. W.
Rao, I. S. siehe Semerano, G.
Rappaport, F. und Reifer, I. Maßanalytische Bestimmung von Ketosen mit Perjodat 445.
Rathje, W. siehe Giesecke, F.
Rauch, A. Colorimetrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Magnesiumlegierungen 17.
Redemann, C. E. und Lucas, H. J. Analyse von Estern durch Verseifung mittels Kalilauge in Diäthylenglykol 310.
Reifer, I. siehe Rappaport, F.
Reihlen, H. Remsens Einleitung in das Studium der Chemie. 12. Aufl. 113 [L].
Reithel, F. J. 10 Liter-Meßflasche für volumetrische Lösungen 300.
Rekeda, J. N. siehe Korshenowski, G. A.
Reynolds, D. S. und Jacob, K. D. Bestimmung von Fluor in Phosphatgesteinen und Phosphatschlacken 194.
Richter, F. Die colorimetrische Bestimmung von Fluor in einfachen und komplexen Fluoriden mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes 161, 192.
Riehm, H. siehe Arrhenius, O.
Rikovski, I. I. siehe Puschin, N. A.
Ripa, R. Standardisierung der Pektinanalyse 67.
Ritchie, E. J. siehe Mc Mullen, E. W.
Robinson, G. W. Trennung von Fraktionen durch Absieben bei der mechanischen Analyse 315.
Rohdewald, M. siehe Kraut, H.
Rohmann, C und Koch, A. Alkaloidbestimmung in Chinatinktur 380.
Romeo, A. und Crupi, V. Indirekte volumetrische Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten 75.
Roseman, R. siehe Thornton, W. M.
Rosen, B. D. siehe Iddles, H. A.
Rosenfels, R. S. Chloratbestimmung in Bodenextrakten, Kulturlösungen und Pflanzensaft 72.
Rost, F. siehe Schwab, G.-M.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Rubinski, N. Refraktometrische Bestimmung des Ölgehaltes von Preßkuchen 65.
Ruehle, A. E. siehe Jaycox, E. K.
Ruehle, A. E. und Jaycox, E. K. Quantitative spektrographische Analyse verdünnter Lösungen 117, 118.
Rusiecki, W. siehe v. Fellenberg, Th.
Rushton, E. R. siehe Brown, E. H.

Saeman, W. siehe Waddle, H. W.
Sagortschev, B. siehe Karaoglanov, Z.
Saikin, L. S. siehe Dubinski, A. P.
Saint-Sernin, A. Bestimmung von Calcium als Wolframat 288, 296.

Samec, M. Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke 112 [L].
Sanchez, J. A. Farbreaktion zur Unterscheidung von Digitoxin, Strophantin K, Quabain und deutschem Digitalin 378.
Sanko, A. M. und Butenko, G. A. Bestimmung des Kupfergehaltes von Gußeisen und Stahl mit Chinaldinsäure 57.
Sankowski, P. Je. Chemische und mikroskopische Identifizierung von Kohlenhydraten 442.
Sauer, H. Dimensionen des Farinogramms 71.
Sawarow, G. W. Colorimetrische Bestimmung von Acetaldehyd in Essigsäure 310.
Scagliarini, G. und Avoni, G. Farbreaktion zwischen Nitroprussid und Glutathion 455.
Schäfer, G. siehe Kuhn, A.
Schäffner, A. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Schäffner, A. und Jakowatz, H. J. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Schaer, W. S. siehe Combes, K. C.
Schantl, E. Über die Goppelsroedersche Aluminiumreaktion 42.
Schaum, K. und Stoeß, W. Messung photographischer Schwärzungen 375.
Scheer, R. Weitere Vereinfachung des Verfahrens zur Untersuchung des Stuckgipses 321.
Scheflan, L. siehe Ferguson, G. E.
Schenck, G. und Schreber, W. Maßanalytische Bestimmung von Lactucin und Lactucopikrin 77.
Scheunert, A., Klein, W. und Steuber, Maria. Verwertbarkeit des Harnstoffs als Eiweißquelle für Wiederkäuer 267.
Schischkin, B. M. Gravimetrische Schnellbestimmung von Silicium in Stählen 235.
Schkotowa, S. N. Bestimmung von Kupfer und Nickel in Stahl 56. — Schnellbestimmung von Molybdän in Stahl 230. — Schnellbestimmung von Phosphor in Stahl 439.
Schleede, A. siehe Tiede, E.
Schließmann, O. Spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit von Legierungsbestandteilen in Stahl und Eisen 429.
Schmidt-Lange, W. Bakteriologische Kontrolle des Wassers 271.
Schneebauer, F. siehe Enders, C.
Schöberl, A. und Ludwig, E. Colorimetrische Bestimmung von Sulfhydrylverbindungen und Disulfiden 449.
Schoetzow, R. E. siehe Bickford, C. F.
Schrader, H. siehe Fischer, Emil.
Schreber, W. siehe Schenck, G.
Schreder, K., Brunner, R. und Hampe, R. Bestimmung des Malzauflösungsgrades 133.
Schuch, K. A. siehe Walde, H.
Schuhknecht, W. siehe Wurzschmitt, B.
Schulek, E. und Boldizsár, I. Beiträge zur Wertung und Ausführung der gravimetrischen Untersuchungsverfahren 391.
Schulek, E. und Rózsa, P. Nachweis arsenhaltiger Kampfstoffe in Trinkwasser 240.
Schulek, E. und Vastagh, G. Colorimetrische Bestimmung der Mutterkorn-Alkaloide 382.
Schutze, H. G., Shive, B. und Lochte, H. L. Trennung und Kennzeichnung von Petroleumsäuren 461.
Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse. I. Band: Allgemeines und Gaskatalyse. — III. Band: Biokatalyse 111 [L].
Schwab, G.-M. und Rost, F. siehe Schwab. G.-M. Handbuch der Katalyse 111, 112 [L].
Schwarz, W. siehe Weihrich, R.
Seehof, H. siehe Gotta, A.
Segelman, M. E. siehe Terentjew, A. P.
Semerano, G. und Rao, I. S. Mikroanalyse von Gemischen von Fumar- und Maleinsäure 354.
Šestakov, A. G. und Kačeev, A. P. Schnellbestimmung von Chlorid in Pflanzen 158.
Shaefer, W. E. Bestimmung von Glykol oder Glycerin in verdünnten Lösungen, die oxydierbare Verunreinigungen enthalten 308.
Shaw, W. M. siehe Mac Intire, W. H.
Shenk, W. E. siehe Brower, T. E.
Shive, B. siehe Schutze, H. G.

Shuttleworth, S. G. siehe Barker, W. F.
Siegel, O. Bestimmung der humifizierten Substanz im Stallmist 75.
Silverman, L. Automatischer Regulator für konstantes Ausfließen schwacher Gasströme 227.
Simha, R. siehe Mark, H.
Simon, K. Bestimmung der Humusbildung 75.
Sirk, H. Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. 2. Aufl. 113 [L].
Skapski, A., Bielański, A. und Sobieski, M. Bestimmung von Einschlüssen von Siliciumdioxyd in Stahl 236.
Slavin, M. Eisenlichtbogen als Normalquelle für spektrochemische Analyse 114.
Sleightholme, J. J. Lackuntersuchung 369.
Slotta, K. H. und Neisser, Kl. Analyse des Brasil-Kaffees 136.
Smit, Jan. Aspergillus niger als Indikator für Kupfermangel in Böden und Pflanzen 150.
Smith, G. Mc Phail. Über die Bariumsulfatfällung 418, 428.
Smith, M. I. Colorimetrische Bestimmung der Mutterkornalkaloide 382.
Sobieski, M. siehe Skapski, A.
Solotarewa, N. W. Bestimmung von Schlackeneinschlüssen in Silicium- und Chromstählen 231.
Sommer, E. Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse 283.
Sonderhoff, R. siehe Fromherz, H.
Spengler, W. Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat 241.
Spiridinowa, S. Bestimmung der Konzentration von Lösungen und von wasserunlöslichen Stoffen 363.
Springer, U. Bestimmung der Humusbildung 75.
Ssamygin, M. M. Anwendung der Refraktometrie in der organischen Analyse 361.
Ssawtschenko, G. S. siehe Karpow, B. G.
Ssossnowski, B. A. Bestimmung der Kieselsäure und des Eisens in Eisenerz 438.
Stadler, L. G. und Bessonow, I. M. Schnelluntersuchung der basischen Martinschlacke auf Kalk, Mangan und Eisen 438.
Staudinger, H. Organische Kolloidchemie. 2. Aufl. 129 [L].
Steele, S. D. Bestimmung von Molybdän in Eisen und Stahl 231.
Steikman, Alma siehe Fischer, W. M.
Steiner, P. Extinktionskurven des Morphins 345. — Extinktionskurve des Papaverin-Chlorhydrats 346.
Stempel, B. Vereinfachung der Blutalkoholbestimmung nach Widmark 239.
Stephens, F. G. C. siehe Green, A. G.
Stepin, W. W. Eisenbestimmung in Ferrovanadin 436.
Stepin, W. W. und Musowskaja, N. W. Eisenbestimmung in Ferrovanadin 436.
Steuber, Maria siehe Klein, W.; Scheunert, A.
Stoeß, W. siehe Schaum, K.
Stone, I. Nachweis von Fluoriden mit Zirkon-Alizarin-Farblack 161, 167.
Storfer, E. Nachweis von Phthalsäure in Lacken 360. — Reaktion von Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten 374.
Stotz, E. Mikrobestimmung von Fumarsäure in Bernsteinsäure enthaltenden Eiweißlösungen 354.
Stout, P. R. und Arnon, D. I. Dithizonmethode für „Gesamtmetalle" 304.
Stratford, N. und Stubbings, W. V. Elektrometrische Bestimmung von freiem Natriumhydrogensulfit oder freiem Indigo in reduzierten Indigoküpen 315.
Straumanis, M. siehe Dravnieks, A.
Straus, H. A. Atomgewicht von Nickel 114.
Strauß, K. Bestimmung von Eisen mit Oxin in Aluminium und dessen Legierungen 51.
Strepkov, S. M. Mikrobestimmung der Hexosane 443.
Strohschneider, W. siehe Kremann, R.
Strunz, W. siehe Janke, A.
Stubbings, W. V. siehe Stratford, N.

Sullens, C. W. und Rankin, W. Extraktionsrohr nach Röhrig 302.
Sullivan, J. D. Physiko-chemische Bestimmung der Eigenschaften von Tonen 365.
Swenigorodskaja, W. M. Bestimmung von Kobalt in Eisen-Nickel-Erzen 435.
Sweschnikow, A. T. und Boretzkaja, T. W. Genauigkeit der Calciumbestimmung in Gußeisen 438.
Swindells, F. E. siehe Jordan, L.
Szedrowicz, J. siehe Centnerszwer, M.

Tanaschew, G. A. Bestimmung der Keimfähigkeit der Samen von Kulturpflanzen 464.
Tarassewitsch, N. I. und Prshewalski, Je. S. Bestimmung des aktiven Anteils von Essigsäureanhydrid 353.
Taylor, T. C. und Keresztesy, J. C. Elektrodialysierapparat 443.
Teiss, Rufina W. und Josefinowa-Goldfein, J. M. Colorimetrische Bestimmung von Acetat 353.
Temjanko, W. S. siehe Lapin, N. N.
Terentjew, A. P. und Magaram, K. K. Nachweis und Bestimmung der α-Naphthalinsulfonsäure in Gegenwart des β-Isomeren 356.
Terentjew, A. P. und Segelman, M. E. Phenylbutadien, Bestimmung des Monomeren und seine Polymerisation 454.
Terentjew, A. P. und Terentjewa, E. M. Nachweis und Bestimmung der isomeren 1,5- und 1,6-Naphthalin-disulfonsäuren 355.
Terentjewa, E. M. siehe Terentjew, A. P.
Terrell, H. D. siehe Mc Ardle, E. H.
Terrier, J. siehe Valencien, Ch.
Terry, R. C. und Corran, J. W. Bestimmung der ätherischen Öle von weißem und schwarzem Senf 135.
Thaler, H. Bestimmung der Rohfaser nach Scharrer 137.
Thomas, H. siehe Fromherz, H.
Thomas, R. D. Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von nichtrostenden Stählen 316.
Thomis, G. N. Bestimmung von Chinin 380.
Thompson, J. G. und Holm, V. C. F. Wasserstoffreduktionsmethode zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs im Stahl 233.
Thornton, W. M. und Roseman, R. Oxydimetrische Bestimmung von Eisen mittels Permanganats 48.
Thunaeus, H. Bestimmung der endgültigen Keimfähigkeit nicht keimreifer Braugerste 133.
Tiede, E. und Schleede, A. Fluorescenz von Calciumwolframat 295.
Tigelaar, J. siehe Mellon, M. G.
Timm, H. siehe Großfeld, J.
Tischer, J. Bestimmung von Phosphorsäure in Pflanzenaschen 147.
van Tongeren, W. Jodometrische Bestimmung des Zinns in seinen Legierungen 277.
Trabucchi, E. Bestimmung des Ergonovins in Präparaten von Secale cornutum 382.
Traube, W. Reaktion von Aminosäuren mit Chinon 357.
Truog, E. siehe Volk, N. J.
Truog, E. und Pearson, R. W. Oxydimetrische Bestimmung von Eisen mittels Permanganats 48.
Tschepelewetzki, M. L. Probleme der Phosphatanalyse; freie Acidität des Superphosphats 72.
Tschernokun, N. P. Bestimmung von Silicium in Gußeisen und Stahl 235.
Tscherny, A. T. Kontrolle der Anreicherung von Eisen aus eisenhaltigen Quarziten 436.
Tschibissow, K. W. siehe Baranow, G. S.
Tully, N. siehe Pierre, W. H.

Ugrjumov, W. D. Bestimmung von Schwefel- und Essigsäure nebeneinander 352.
Uhl, F. A. Ein neues, dauernd betriebssicheres Capillarelektrometer als Galvanometerersatz 324.

Vacher, H. C. und Jordan, L. Bestimmung von Sauerstoff in Stählen 234.
Valencien, Ch. und Deshusses, J. Identifizierung der Salicylsäureester und ihre bromometrische Bestimmung 312. — Bestimmung der p-Oxybenzoesäure durch Bromattitration 358.

Valencien, Ch. und Terrier, J. Bestimmung der Reisstärke in Tafelsenf 135.
Valentin, H. Coffeinreaktion in Kaffee- und Teeaufgüssen 135.
Valley, G. E. Atomgewicht von Nickel 114.
Valley, G. E. und Anderson, H. H. Atomgewicht von Eisen 114.
Văscăutanu, E. siehe Cernătescu, R.
Vastagh, G. Nachweis arsenhaltiger Kampfstoffe in Lebensmitteln 239. — Siehe auch Schulek, E.
Vcělák, Vl. siehe Quadrat, O.
Veldbuis, M. K. Konservierung von Gurkenlake zur späteren Analyse 137.
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands. Der Pflichtenkreis des selbständigen öffentlichen Chemikers und seine Verantwortlichkeit als rechtswahrender Sachverständiger 138 [L].
Vilensky, M. B. Vereinfachung der Analyse des Glases 366.
Vizern und Guillot, L. Bestimmung der Polybromide 454.
Vogel, E. und Eubel, J. Alkaloidbestimmung in Cortex Chinae 155.
Voitila, T. Nachweis von Aldehyden mit Hilfe von Halogenderivaten des Methons 309.
Volk, N. J. und Truog, E. Volumetrische Bestimmung von Kalium 328.

Wada, I. und Ishii, R. Bestimmung von in einer Probe Ferrochrom befindlichem Vanadin 229.
Waddle, H. W. und Saeman, W. Neue Entwicklung auf dem Gebiet der Wärmerelais 124.
Wahl, W. Atomgewicht von Gadolinium 114.
Walde, H. und Schuch, K. A. Titration von Manganat in Gegenwart von Permanganat 58.
Warburg, O. Manometrische Bestimmung flüchtiger Substanzen 313.
Wasicky, R. und Graf, Frida. Bestimmung von Arbutin und Methylarbutin 79.
Webb, D. A. Einfluß von Strontium im Seewasser auf die Calciumbestimmung 67.
Weihrich, R. und Schwarz, W. Photometrische Schnellbestimmung von Silicium in Stählen 435.
Weischer, Ae. siehe Kraut, H.
Willard, H. H. und Young, Philena. Titration von 4wertigem Uran mit Ce^{IV}-sulfat 121.
Willems, F. siehe Chiu, Yü Chih; Meyer, O.
Wilson, E. S. siehe Allport, N. L.
Winkler, L. W. Einfluß verschiedener Kationen auf den Bariumsulfatniederschlag 396, 428. — Gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure 404, 428.
Wojahn, H. und Erdelmeier, K. Alkaloidbestimmung in Cortex Chinae und Tinctura Chinae 380.
Woker, Gertrud und Antener, Ilse. Versuche über Chinonreaktionen 356.
Wokes, F. siehe Daglish, C.
Wrenshall, C. L. siehe Dyer, W. J.
Wurzschmitt, B. und Schuhknecht, W. Nachweis und Bestimmung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphat-Ion nebeneinander 241.

Yeoman, A. siehe Green, A. G.
Young, Philena siehe Willard, H. H.

Zádor, Gy. siehe Kocsis, E. A.
Zapletálek, A. Polarographischer Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol 307.
Zieriacks, Hedwig siehe Dede, L.
Zinberg, S. L. Feststellung des Titandioxydgehaltes von Stählen 236.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abwässer, gewerbliche, Bestimmung größerer Mengen Zink 67.
Acetaldehyd, colorimetrische Bestimmung in Essigsäure 310.
Acetat, colorimetrische Bestimmung kleiner Konzentrationen 353.
Aceton aus der Holzdestillation, Nachweis 310.
Adsorptionskraft von kolloidem Eisen^{III}-chlorid, Bindung durch Farbstoffadsorption 122.
Äther, colorimetrischer Nachweis und Bestimmung von freiem Alkohol 305. — Manometrische Bestimmung 313. — Aliphatische, Reaktion mit Denigès-Reagens 313.
Ätherische Öle, Bestimmung in weißem und schwarzem Senf 135.
Äthyläther, Analyse eines Gemisches mit Äthylalkohol und Wasser 308.
Äthylalkohol, polarographischer Nachweis von Methylalkohol 307. — Analyse, von Gemischen mit Methylalkohol 306; eines Gemisches mit Äthyläther und Wasser 308.
Äthylmorphinchlorhydrat, Capillaranalyse 35, 38.
Ätzlösungen, gleichzeitige Bestimmung von Eisen^{III}-chlorid und Salzsäure 48.
Aldehyde, Nachweis mit Halogenderivaten des Methons 309.
Aldehydkörper, Bestimmung mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazins 446.
Aleurites trisperma, Untersuchung des Öles 65.
Aliphatische Äther, Reaktion mit Denigès-Reagens 313.
Aliphatische Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe, Bestimmung 129.
Alkaloide, Bestimmung, in Extrakt n, Tinkturen usw. nach dem DAB VI 155; im Chinaholz 379; in galenischen Chinazubereitungen 379; in Cortex Chinae und Tinctura Chinae 155, 380; im Mutterkorn 382; Titration ohne Vergleichstest 380.
Alkohol, Bestimmung im Blut nach Widmark 239. — Absoluter, Bestimmung von Wasser 307. — Freier, colorimetrischer Nachweis und Bestimmung in Estern, Äthern und Ketonen 305. — Siehe auch unter Äthylalkohol.
Aluminium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung, von Eisen mit Oxin 51; in legierten Stählen 52; im Stahl als Oxyd und Oxychinolinverbindung 54; im Stahl 55; in Sondergußeisen 51; in Eisenerzen 56.
Aluminiumgehalt, colorimetrische Bestimmung in Magnesiumlegierungen 17.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Eisen mit Oxin 51.
Aluminiumoxyd, Bestimmung in Stahl 55; Schnellbestimmung in Portlandzement 314.
Ammoniak, Bestimmung im Silofutter 142.
Ammoniakgruppe, qualitative Analyse 1.
Ammoniumsulfidgruppe, qualitative Analyse 1.
Analyse, qualitative, der Ammoniak- und der Ammoniumsulfidgruppe 1.
Anorganisch-chemisches Praktikum, Lehrbuch (W. Jander) 126 [L].
Anthracen, rohes und angereichertes, Schnellbestimmung des Anthracengehaltes 455.
Antineuritisches Vitamin siehe unter Vitamin B_1.
Antipyrin, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Pyramidon mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 387.
Apomorphin, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse 35, 38.
Aporphin, spektroskopischer Nachweis 344.
Arbutin, Bestimmung in Drogen 79.

Aromatische Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe, Bestimmung 129.
Arsen, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431.
Arsenhaltige Kampfstoffe, Bestimmung in Lebensmitteln 239.
Arzneimittel, Untersuchung 153.
Arzneizubereitungen, Bestimmung von Belladonna-Extrakt 156.
Ascorbinsäure siehe unter Vitamin C.
Atabrindihydrochlorid, volumetrische Schätzung 381.
Atmosphäre, Bestimmung von Magnesium in den Nebelkernen und Niederschlägen 81.
Atomgewichte 1941, 114.
Atophan, Untersuchung 153.
Azobenzol, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Dibenzyl mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 390.

Barium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429.
Bariumsulfat, Untersuchung über Wertung und Ausführung gravimetrischer Verfahren 391.
Bariumsulfat-Niederschlag, Waschen und Isolieren bei der mikrogravimetrischen Schwefelbestimmung 61.
Baustoffe, Aufgaben der Werkstoffprüfung 314.
Belladonna, schnelles colorimetrisches Prüfverfahren 379.
Belladonna-Extrakt, Bestimmung in Arzneizubereitungen 156.
Benzal-äthylamin, spektroskopischer Nachweis 344.
Benzamid, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Phenacetin mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 388.
Benzoesäure, Nachweis 359.
Benzoesäurephenylester, mikroskopische Untersuchung 362.
Benzophenon, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Pikrinsäure mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 387.
Benzoyl-1-ecgonin, mikroskopische Untersuchung 362.
Beryllium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429.
Biokatalyse (G.-M. Schwab) 111 [L].
Blausäure, Bestimmung in Leinölkuchen 65.
Bleicherden, chemisches Verhalten 366.
Blut, Bestimmung von Alkohol nach Widmark 239.
Boden, Bestimmung, des Kalibedarfs 149; des Kupfermangels mit Aspergillus niger als Indikator 150. — Prüfung auf Spurenelemente 160.
Bodenextrakte, Bestimmung von Chlorat 72.
Bodenfeuchtigkeit. Freilandbestimmung des Zusammenhanges zwischen Bodenfeuchtigkeit und Welkpunkt 159.
Bodenphosphorsäure, Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wurzelaufnehmbarkeit 150.
Bodenuntersuchungen, sedimetrische Bestimmung von Kalium 327.
Bor, Nachweis von Spuren im Boden und Pflanzengewebe 160. — Spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431.
Brasilkaffee, Analyse 136.
Braugerste, Bestimmung der Keimfähigkeit 132, 133.
Bronzen, Schnellbestimmung von Phosphor 59.
Brucin, mikrochemische Differentialreaktion 379.
Brunnenwasser, Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes 66.
Butterfarben, Nachweis 65.
Buttersäure, Mikrobestimmung 353. — Einfluß der Kohlensäure und Milchsäure auf die Bestimmung im Sauerfutter 143.
Butylalkohol, rasche Bestimmung des Wassers 308.

Calcium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429. — Bestimmung, als Wolframat 288; in Gußeisen 438. — Trennung von Magnesium nach dem Oxalatverfahren 102.
Calciumoxalat, Untersuchung über Wertung und Ausführung gravimetrischer Verfahren 391.
Calciumoxyd, Schnellbestimmung in Portlandzement 314. — Freies, Bestimmung in Schlacken 437, 438.
Capillaranalyse von Opium-Alkaloiden im filtrierten ultravioletten Licht 35.
Capillarelektrometer als Galvanometerersatz 324.
Carbonylverbindungen, Bestimmung mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazins 446.

Cardiazol, Wertbestimmung 381.
Carotin, Bestimmung, in Milch 68; in Lebensmitteln 68.
Catechin, Bestimmung in Gambir 447.
Catechingerbstoff, Bestimmung in Gambir 447.
Cheddarkäse, Wasserbestimmung 63.
Chemielaborwerker, ABC (H. Köhle) 138 [L].
Chinaholz, Bestimmung der Alkaloide 379.
Chinatinktur, Bestimmung der Alkaloide 155.
Chinazubereitungen, galenische, Bestimmung der Gesamtalkaloide 379.
Chinin, alkalimetrische Bestimmung 380.
Chinizarin, mikroskopische Untersuchung 362.
Chinonreaktionen 356.
Chlorat, Bestimmung in Bodenextrakten, Kulturlösungen und Pflanzensäften 72.
Chlorid, Schnellbestimmung in Pflanzen 158.
Chlor-Ion, colorimetrische Bestimmung 270.
Chrom, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung in Sondergußeisen 51; gleichzeitige Bestimmung neben Silicium in Ferrochrom 228; Schnellbestimmung in legierten Stählen 228. — Abtrennung aus Erzen und Stählen 228.
Chromstähle, Bestimmung von Schlackeneinschlüssen 231.
Chrysophansäure, mikroskopische Untersuchung 362.
Citronensäure, Bestimmung 352; alkalimetrische als Pentabromaceton 351; neben Weinsäure und Weinstein in Gegenwart von Zucker 351. — Unterscheidung von Weinsäure 351.
Cocain, Nachweis 383.
Coffein, Nachweis in Kaffee- und Teeaufgüssen 135.
Cortex Chinae, Bestimmung der Alkaloide 155, 380.
Cumarin, mikroskopische Untersuchung 362.
Cyclohexanreihe, Bestimmung der gesättigten, aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe 129.
Cysteinhydrochlorid, Prüfung durch jodometrische Titration 452.
Cystin, colorimetrische Bestimmung 450, 451, 452.

Deckfähigkeit, spektrophotometrische Bestimmung von Pigmenten 375.
Derriswurzel, Bestimmung von Rotenon 462.
Destillationsapparat, zur Bereitung von metallfreiem destillierten Wasser dienender 304. — Ganz aus Glas bestehender, mit automatischer Schwimmerzuführung 303.
Deuteriumoxyd, Bestimmung in kleinen Wassermengen 126.
Deuteroäthyläther, Mikrobestimmung 312.
Deutsches Arzneibuch VI, maßanalytische Methoden (K. H. Bauer) 151 [L].
Diacetylmorphin, Capillaranalyse 35, 38.
Dibenzyl, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Azobenzol mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 390.
$\beta\,\beta'$-Dichlordiäthylsulfid, Reaktion 457. — Diskussion der Absorptionsbande 458.
Dichte von Fetten, Mobilometer zum Messen 459.
Digitalin, Farbreaktion zur Unterscheidung von Digitoxin, Quabain und Strophantin K 378.
Digitoxin, Farbreaktion zur Unterscheidung von Strophantin K, Quabain und deutschem Digitalin 378.
Dioxyaceton, maßanalytische Bestimmung mittels Perjodats 445.
Disulfide, colorimetrische Bestimmung 449.
Drogen, Bestimmung von Arbutin und Methylarbutin 79.
Druckregulator für Vakuumdestillation 227.
Düngemittel, Bestimmung des Säure- und Basenäquivalentes 74; direkte Bestimmung des verfügbaren Phosphatgehaltes 73. — Vergleich zwischen der flammenphotometrischen und der gewichtsanalytischen Kaliumbestimmung 147.
Düngermangel, Feststellung beim Pflanzenwachstum 149.
Düngesalze, Bestimmung von Spurenelementen 71.

Edelsteine, optische Untersuchung 376.
Eisen, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit von Legierungsbestandteilen 429. — Bestimmung, von Schwefel 238; in Schlacken 49, 437; in Eisenerz 438; oxydimetrische mit Permanganat 48; photometrische kleiner Mengen Kupfer von weniger als 0,3% 432; spektrographische des Kohlenstoffs 234; stufenphotometrische in pharmazeutischen Eisenpräparaten 151; titrimetrische in Ferrovanadin 436; Schnellbestimmung, von Silicium 438; in basischer Martinschlacke 438. — Anreicherung aus eisenhaltigen Quarziten 436. — Metallisches, Bestimmung, in Schlacken 49; in Eisenschwamm 50; des Gehaltes in Messing 50; in Aluminium und dessen Legierungen mit Hilfe von Oxin 51.
Eisen^{II}-carbonat, oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumdichromat 49.
Eisen^{III}-chlorid, gleichzeitige Bestimmung neben Salzsäure in Ätzlösungen 48.
Eisen^{III}-lösung, phosphorsaure, Titration mit Kaliumpermanganat 48.
Eisenerz, Bestimmung, der Kieselsäure und des Eisens 438; von Aluminium 56; Schnellbestimmung von Phosphor 59.
Eisenhüttenprodukte, Fehler bei der gravimetrischen Bestimmung des Phosphors 440.
Eisenlegierungen, technische, Bestimmung von Stickstoff mit Hilfe der Neßler-Reaktion 216.
Eisenlichtbogen, Anwendung als Normalquelle in der Spektralanalyse 114.
Eisenmenge, bei der Fällung von Kupfer mit Schwefelwasserstoff mitgerissene, verschiedene Einflüsse 48.
Eisen-Nickel-Erze, Bestimmung von Kobalt nach der Rhodanmethode 435.
Eisenoxyd, Schnellbestimmung in Portlandzement 314.
Eisen^{III}-oxyd, kolloides, Bindung der Adsorptionskraft durch Farbstoffadsorption 122.
Eisenpräparate, pharmazeutische, stufenphotometrische Bestimmung des Eisens 151.
Eisenschwamm, Bestimmung des metallischen Eisens 50.
Eisen- und Stahlindustrie, Untersuchungsmethoden (O. Niezoldi) 126 [L].
Eiweiß, Bestimmung in Getreide 70.
Eiweißkörper, Reaktionen mit Chinon 356.
Elektrodialysierapparat für Stärke 443.
Elementaranalyse, Mikroausführung ohne Mikrowaage 441.
Emaillepulver, Bestimmung der Korngrößenverteilung 365.
Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{"} + C_2O_4^{"}$ 92.
Erdnußsamen (semen arachidis), refraktometrische Fettbestimmung 64.
Erfassungsgrenze von einfachen bestätigenden Reaktionen 124.
Ergonovin, Bestimmung in Secale cornutum 382.
Erze, Bestimmung von Phosphor in den unlöslichen Rückständen 59. — Abtrennung von Chrom 228.
Essigsäure, Bestimmung, neben Schwefelsäure 352; colorimetrische von Acetaldehyd 310; Mikrobestimmung 352. — Gesamtessigsäure, Einfluß der Kohlensäure und Milchsäure auf die Bestimmung im Sauerfutter 143.
Essigsäureanhydrid, Bestimmung des aktiven Anteils 353.
Ester, colorimetrischer Nachweis und Bestimmung von freiem Alkohol 305. — Identifizierung und Analyse mit Hilfe von Diäthylenglykol 310.
Extinktionskurven, Erzielung objektiver Ergebnisse 376.
Extrakte, Bestimmung von Alkaloiden nach dem DAB VI 155.
Extraktionsrohr nach Röhrig 302.

Färbungen, Wasch-, Wasser- und Schweißechtheitsprüfung 317.
Farbe, Bestimmung von Honig 70.
Farben, spektrophotometrische Bestimmung der Deckfähigkeit 375.
Farbstoffe, Identifizierung auf der Faser 319.
Farinogramm, Dimensionen 71.
Faser, Identifizierung von Farbstoffen 319.
Ferrochrom, gleichzeitige Bestimmung von Chrom und Silicium 228; Bestimmung von Vanadin 229. — Raffiniertes, volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs 234.

Ferromangan, titrimetrische Bestimmung von Silicium 236.
Ferrovanadin, titrimetrische Bestimmung von Eisen 436.
Ferrowolfram, Bestimmung von Silicium 439.
Fett, Bestimmung, in Milch nach Gerber 62; refraktometrische in ölhaltigen Rohstoffen 64.
Fette, Mobilometer zur Messung der Dichte 459.
Fett-Kohlenhydrat-Umsatz im Tierkörper, indirekte Bestimmung 260.
Fettsäuren, Bestimmung im Silofutter 139.
Filtrierhilfe 302.
Flüchtige Säuren, Bestimmung 360.
Fluor, colorimetrische Bestimmung in einfachen und komplexen Fluoriden mit Zirkon-Alizarin-Farblack 161, 192.
Fluoride, einfache und komplexe, colorimetrische Bestimmung von Fluor mit Zirkon-Alizarin-Farblack 161, 192.
Fructose, maßanalytische Bestimmung mittels Perjodats 445.
Fumarsäure, Bestimmung in Gegenwart von Bernsteinsäure und Phosphatpuffer 354. — Mikroanalyse von Gemischen mit Maleinsäure 354.
Futtermittel, Vergleich zwischen der flammenphotometrischen und der gewichtsanalytischen Kaliumbestimmung 147.

Gallussäure, mikroskopische Untersuchung 362.
Galvanometer. Capillarelektrometer als Galvanometerersatz 324.
Gambir, Bestimmung von Catechin und Catechingerbstoff 447.
Ganzglas-Destillationsapparat mit automatischer Schwimmerzuführung 303.
Gasanalyse, Messung der Wärmeleitfähigkeit 376. — Verbesserung des Orsatapparates 456.
Gasgemische, fortlaufende Messung von Kohlendioxydspuren 377.
Gaskatalyse (G.-M. Schwab) 111 [L].
Gasruß, Bewertungsmethoden 375.
Gasströme, schwache, automatischer Regulator für konstantes Ausfließen 227.
Gebrauchswasser, Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs 67.
Gelbkreuz, Reaktion 457. — Diskussion der Absorptionsbande 458.
Gemische, organische, indirekte Analyse durch Verbrennung 260.
Germanium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429.
Gerste, Bestimmung der Keimfähigkeit 132, 133; mit Natriumhydrogenselenit 132.
Gerstenextrakt, Bestimmung, mit Superclastase und Diastase 133; mit Bakterienamylasen 133.
Gesättigte Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe, Bestimmung 129.
Gesamtphosphorsäure, indirekte volumetrische Bestimmung in Superphosphaten 75.
Gesamtstickstoff, Bestimmung im Silofutter 142.
Getreide, Eiweißbestimmung 70.
Gewebe, Prüfung der Wasserdurchlässigkeit 320.
Gewichtsanalyse, Beiträge zur Wertung und Ausführung von Untersuchungsverfahren 391.
Gips, Analyse 315.
Glas, Vereinfachung der Analyse 366. — Geschmolzenes, Bestimmung der Dichte 366.
Glasschmelze, Verhalten des Vanadins 366.
Glucose, Unterscheidung von Lactose, Mannit, Saccharose und Maltose 442.
Glutathion, Farbreaktion mit Nitroprussid 455.
Glycerin, Bestimmung in verdünnten Lösungen, die oxydierbare Verunreinigungen enthalten 308.
Glykol, Bestimmung in verdünnten Lösungen, die oxydierbare Verunreinigungen enthalten 308.
Gravimetrie, Beiträge zur Wertung und Ausführung von Untersuchungsverfahren 391.
Grenzflächenprobleme, Bedeutung für die Materialprüfung 377.
Grundwasser, Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes 66.
Gurkenlake, Konservierung 137.
Gußeisen, Bestimmung, von Calcium 438; des Kupfergehaltes mit Chinaldinsäure 57; von Silicium 235; titrimetrische von Silicium 236; Schnellbestimmung, der Grundelemente 51; von Zinn 440. — Apparat zur Bestimmung von Schwefel 239.

Härte, Schnellbestimmung in Brunnen- und Grundwasser 66.
Harze, chemische Analyse 369.
Hexosane, Mikrobestimmung 443.
Holzkohle, maßanalytische Schnellbestimmung von Phosphor 59.
Honig, Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbe 70. — Tauhonig, Bestimmung des Sulfatgehaltes 69.
Humifizierte Substanz, Bestimmung in Stallmist 75.
Hydrastin, spektroskopischer Nachweis 344.
Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe, Bestimmung 129.
Hydrochinon, mikroskopische Untersuchung 363.
Hydrokotarnin, spektroskopischer Nachweis 344.

Indigo, freier, elektrometrische Bestimmung in reduzierten Indigoküpen 315.
Indigoderivate, reduzierte, Gehaltsbestimmung 315.
Indigoküpe, Gehaltsbestimmung 315. — Reduzierte, elektrometrische Bestimmung von freiem Natriumhydrogensulfit oder freiem Indigo 315.
Isopropylalkohol, Nachweis in weingeisthaltigen Präparaten 307.

Kaffee (Brasilkaffee), Analyse 136.
Kaffeeaufgüsse, Nachweis von Coffein 135.
Kaffeeöl, Analyse 136.
Kakaokerne (semen cacao), refraktometrische Fettbestimmung 64.
Kali, Bestimmung, in kalkhaltigem Nitrophoska 27; sedimetrische bei Bodenuntersuchungen 327.
Kalibedarf, Bestimmung im Boden 149.
Kalium, flammenphotometrische Bestimmung in Pflanzenaschen 145, 146, 147.
Kaliumpermanganatverbrauch, Bestimmung in Trink- und Gebrauchswässern 67.
Kampfstoffe, arsenhaltige, Bestimmung in Lebensmitteln 239.
Kartoffeln, Bestimmung des Stärkegehaltes 132.
Katalyse, Handbuch (G.-M. Schwab) 111 [L].
Keimfähigkeit, Bestimmung, von Gerste 132, 133; der Samen von Kulturpflanzen 464.
Ketokörper, Bestimmung mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazins 446.
Ketone, colorimetrischer Nachweis und Bestimmung von freiem Alkohol 305.
Ketosen, maßanalytische Bestimmung mittels Perjodats 445.
Kieselsäure, Bestimmung in Eisenerz 438; Schnellbestimmung in Portlandzement 314.
Kleber, Prüfung 70.
Kobalt, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung, in Eisen-Nickel-Erzen nach der Rhodanmethode 435; oxydimetrische und colorimetrische im Stahl 56; photometrische in Stählen 435; photometrische Schnellbestimmung in Stählen 434.
Kobalt$_{II}$-hydroxyd, Oxydation durch Persulfat 25.
Kodein, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse 35, 38.
Kodeinhydrochlorid, Reaktion auf Phosphat 383.
Kohlendioxydspuren, fortlaufende Messung in Gasgemischen 377.
Kohlenhydrate, chemische und mikroskopische Identifizierung 442.
Kohlenschwelanalyse, Durchführung im verbesserten Orsatapparat 457.
Kohlenstoff, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 431. — Volumetrische Bestimmung in raffiniertem Ferrochrom 234; spektrographische Bestimmung in Eisen 234.
Kohlenwasserstoffe, gesättigte, aliphatische, aromatische und hydroaromatische der Cyclohexanreihe, Bestimmung 129.
Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel mit hoher Lösefähigkeit, Zusammensetzung 363.
Kolloidchemie (M. Samec. W. Philippoff) 112 [L]. — Organische (H. Staudinger) 129 [L].
Konfitüren, Bestimmung von p-Oxybenzoesäure 359.
Konzentration, Bestimmung von Lösungen 363.
Korngrößenverteilung, Bestimmung von Emaillepulver 365.

Korrosion. Beziehungen zwischen einer elektrolytischen Korrosionsprüfung und der wirklichen Korrosionstätigkeit der Böden 317.

Korrosionsbeständigkeit, Bestimmung von nicht rostenden Stählen 316.

Kotarnin, spektroskopischer Nachweis 344.

Kulturlösungen, Bestimmung von Chlorat 72.

Kulturpflanzen, Bestimmung der Keimfähigkeit der Samen 464

Kunstharze, chemische Analyse 369.

Kunststoffe, organische, chemische Analyse 369.

Kupfer, Nachweis von Spuren im Boden und Pflanzengewebe 160. — Bestimmung, mit dem Silberreduktor 121; in Stahl 56; in Gußeisen und Stahl mit Chinaldinsäure 57; photometrische kleiner Mengen von weniger als 0,3% in Eisen und Stahl 432. — Spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Verschiedene Einflüsse auf die bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff mitgerissene Eisenmenge 48.

Kupfermangel, Bestimmung in Pflanzen und Böden mit Aspergillus niger als Indikator 150.

Laboratoriumsgeräte, Apparat zur Reinigung 136.

Lacke, Nachweis von Phthalsäure 360. — Untersuchung 369.

Lackrohstoffe, organische, chemische Analyse 369.

Lactose, Unterscheidung von Glucose, Mannit, Saccharose und Maltose 442.

Lactucin, maßanalytische Bestimmung 77.

Lactucopikrin, maßanalytische Bestimmung 77.

Lebensmittel, Bestimmung, von Carotin 68; arsenhaltiger Kampfstoffe 239.

Lebensmittelgesetz, Ergänzungsheft (H. Holthöfer) 132 [L].

Legierungsbestandteile, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429.

Leinölkuchen, Bestimmung der Blausäure 65.

Lignin, indirekte Bestimmung in verholztem Pflanzenmaterial durch Verbrennung 260.

Limonadenpulver, Bestimmung von Citronensäure, Weinsäure und Weinstein 351.

Lösungen, Bestimmung der Konzentration 363. — Verdünnte, quantitative spektrochemische Analyse 118.

Lösungsgrad, Bestimmung von Malz 133, 134.

Luminescenzindikatoren 45. — Morin 42. — o-Methoxybenzaldehyd 45. — o-Phenylendiaminhydrochlorid 45. — p-Phenylendiamin 45. — Thioflavin S 274.

Magnesium, Nachweis von Spuren in Boden und Pflanzengewebe 160. — Nachweis und Bestimmung in Pflanzen 157. — Bestimmung in den Nebelkernen und Niederschlägen der freien Atmosphäre 81. — Trennung von Calcium nach dem Oxalatverfahren 102. — Spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429. — Metallographie (W. Bulian und E. Fahrenhorst) 137 [L].

Magnesiumlegierungen, colorimetrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes 17. — Metallographie (W. Bulian und E. Fahrenhorst) 137 [L].

Magnesiumoxyd, Schnellbestimmung im Portlandzement 314.

Makkaroniprodukte, Bestimmung der Qualität 71.

Maleinsäure, Bestimmung in Gegenwart von Bernsteinsäure und Phosphatpuffer 354. — Mikroanalyse von Gemischen mit Fumarsäure 354.

Maltose, Unterscheidung von Glucose, Lactose, Mannit und Saccharose 442.

Malz, Bestimmung des Auflösungsgrades 133; durch Sedimentation 134; Bestimmung der proteolytischen Kraft 134.

Malzextrakt, Bestimmung durch selektive Fermentation 134.

Mangan, Nachweis von Spuren in Boden und Pflanzengewebe 160. — Bestimmung, in Manganoxyd 57; colorimetrische geringster Mengen in chlorid- und kieselsäurereichen Wässern 66; Schnellbestimmung, in Gußeisen 51; in basischer Martinschlacke 438. — Spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432.

Manganat, Titration in Gegenwart von Permanganat 58.
Manganoxyd, Bestimmung des Gehaltes an Mangan und an aktivem Sauerstoff 57.
Mannit, Unterscheidung von Glucose, Lactose, Saccharose und Maltose 442.
Martinschlacke, Bestimmung wichtiger Komponenten 437; Schnellbestimmung 231; von Calciumoxyd, Mangan und Eisen 438.
Materialprüfung, Bedeutung der Grenzflächenprobleme 377.
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker (H. Sirk) 113 [L].
Mehl, Schnellbestimmung von Öl 65; Aschebestimmung 70. — Sedimentograph zur Untersuchung 70.
Meßflasche für volumetrische Lösungen 300.
Messing, Bestimmung des Eisengehaltes 50.
Meßtechnik. Physikalische Meßverfahren in chemischen Betrieben 376.
Metallographie des Magnesiums und seiner Legierungen (W. Bulian und E. Fahrenhorst) 137 [L].
Metaphosphorsäure, Bestimmung mittels der colorimetrischen pH-Titration 60.
o-Methoxybenzaldehyd, Anwendung in wäßriger Lösung als Lumineszenzindikator 45.
Methylalkohol, Nachweis, in weingeisthaltigen Präparaten 307; polarographischer in Äthylalkohol 307. — Analyse von Gemischen mit Äthylalkohol 306.
Methylarbutin. Bestimmung in Drogen 79.
Mikroelementaranalyse, Ausführung ohne Mikrowaage 441.
Mikroflora, Untersuchung in Verbrauchsmilch 63.
Mikrorefraktionsbestimmung, Anwendung zur Gehaltsermittlung von Gemischen organischer Substanzen 385.
Milch, Nachweis von Nitrat 62. — Bestimmung, von Fett nach Gerber 62; von Carotin und Vitamin A 68; Schnellbestimmung der Trockensubstanz 62. — Beurteilung der Sauberkeit 63. — Erkennung der chronischen Streptokokkenmastitis 63. — Untersuchung der Mikroflora 63.
Milchprodukte, Schnellbestimmung der Trockensubstanz 62.
Milchsäure, Bestimmung 352; im Silofutter 142.
Mischdünger, direkte Bestimmung des verfügbaren Phosphatgehaltes 73.
Mobilometer zum Messen der Dichte von Fetten 459.
Molekulargewicht, Bestimmung mit Hilfe der Refraktion 361.
Molybdän, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung oder Gewinnung aus molybdänhaltigen Stählen 229; Schnellbestimmung in Stahl 230.
Monosaccharide, maßanalytische Bestimmung mittels Perjodats 445.
Morin, Anwendung als Lumineszenzindikator 42.
Morphin, spektroskopischer Nachweis 344.
Morphinhydrochlorid, Capillaranalyse 35, 38. — Mikroskopische Untersuchung 363.
Morphothebain, spektroskopischer Nachweis 344.
Mutterkorn, chemische Untersuchung von gepulvertem 382. — Bestimmung von Ergonovin 382.
Mutterkornalkaloide, colorimetrische Bestimmung 382.

Naphthalindisulfonsäuren. Nachweis und Bestimmung der isomeren 1,5- und 1,6-Naphthalin-disulfonsäure 355.
α-Naphthalinsulfonsäure, Nachweis und Bestimmung in Gegenwart des β-Isomeren 356.
Naphthionsäure, Bestimmung geringer Mengen mit Neville-Winthersher Säure 356.
β-Naphthol, Gehaltsermittlung in Gemischen mit β-Naphthylamin mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 387.
β-Naphthylamin, Gehaltsermittlung in Gemischen mit β-Naphthol mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 387.
Narcein, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse 35, 39.
Narcotin, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse 35, 39.
Natrium, phenyläthylbarbitursaures, Bestimmung 40.

Natriumhydrogensulfit, freies, elektrometrische Bestimmung in reduzierten Indigoküpen 315.
Nebelkerne, Bestimmung von Magnesium 81.
Neßler-Reaktion und ihre Anwendung zur Bestimmung des Stickstoffs in technischen Eisenlegierungen 216.
Neutralsalze, Analyse von Mischungen mit starken und schwachen Säuren 316.
Nickel, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung, in Stahl 56; elektrolytische in Stahl 56.
Nickel$_{III}$-hydroxyd, Oxydation durch Persulfat 25.
Niederschläge der Atmosphäre, Bestimmung von Magnesium 81.
Niob, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432.
Nipagin, mikroskopische Untersuchung 363.
Nitrat, Nachweis in Milch 62.
Nitrobenzaldehyd, mikroskopische Untersuchung 363.
Nitrophoska, kalkhaltiges, Bestimmung von Kali 27.
Nitroprussid, Farbreaktion mit Glutathion 455.

Öl, Schnellbestimmung in Samen, Ölkuchen, Mehlen usw. 65. — Von Aleurites trisperma, Untersuchung 65.
Ölgehalt, refraktometrische Bestimmung in Preßkuchen 65.
Ölhaltige Rohstoffe, refraktometrische Fettbestimmung 64.
Ölkuchen, Schnellbestimmung von Öl 65.
Olivenöl, Kennzahl 63. — Untersuchung einer Fälschung 64. — Unterscheidung von gepreßtem und raffiniertem 65.
Opiumalkaloide, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse im filtrierten ultravioletten Licht 35.
Organische Chemie, Lehrbuch (W. Langenbeck) 129 [L].
Organische Gemische, indirekte Analyse durch Verbrennung 260.
Organische Kolloidchemie (H. Staudinger) 129 [L].
Organische Kunststoffe, chemische Analyse 369.
Organische Lackrohstoffe, chemische Analyse 369.
Organische Schwefelverbindungen, Mikroanalyse mit Wasserstoffperoxyd 451.
Organische Substanzen, Gehaltsermittlung von Gemischen mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385.
Orsatapparat, Verbesserung 456.
Orthophosphate, lösliche, konduktometrische Titration 60.
Orthophosphorsäure, Bestimmung mittels der colorimetrischen p_H-Titration 60.
p-Oxybenzoesäure, Bestimmung durch Bromattitration 358.
Oxydation, atmosphärische, Verwendung von Trockeneis als Vorbeugungsmittel 125.
Oxydations-Reduktionspotential, elektrometrische Bestimmung in Wasserbehältern 67.

Palmkerne (semen palmae), refraktometrische Fettbestimmung 64.
Papaverin, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse 35, 39. — Charakterisierung 154.
Papaverinhydrochlorid, Untersuchung und Bestimmung des Schmelzpunktes 154.
Pektinanalyse, Standardisierung 67.
Pentamethylentetrazol-Präparate, Wertbestimmung 381.
Petroleumsäuren, Trennung und Kennzeichnung 461.
Pflanzen, Nachweis und Bestimmung von Magnesium 157. — Bestimmung des Kupfermangels mit Aspergillus niger als Indikator 150; Schnellbestimmung von Chlorid 158. — Feststellung des Düngermangels 149.
Pflanzenaschen, flammenphotometrische Bestimmung von Kalium 145, 146. — Vergleich zwischen der flammenphotometrischen und der gewichtsanalytischen Bestimmung des Kaliums 147.
Pflanzengewebe, Prüfung auf Spurenelemente 160.
Pflanzenmaterial, verholztes, indirekte Bestimmung von Lignin durch Verbrennung 260.

Pflanzensäfte, Bestimmung von Chlorat 72.

Pharmakognosie (A. Mosig) 151 [L].

Pharmazeutische Eisenpräparate, stufenphotometrische Bestimmung des Eisens 151.

Phenacetin, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Benzamid mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 388.

Phenanthren, spektroskopischer Nachweis 344.

Phenanthrenchinon, mikroskopische Untersuchung 363.

Phenyläthylbarbitursaures Natrium, Bestimmung 40.

Phenylbutadien, Bestimmung 454.

p-Phenylendiamin, Anwendung in alkoholischer Lösung als Lumineszenzindikator 45.

o-Phenylendiaminhydrochlorid, Anwendung in alkoholischer Lösung als Lumineszenzindikator 45.

Phosphat, Nachweis in Kodeinhydrochlorid 383. — Bestimmung, photocolorimetrische 60; colorimetrische 60. — Beseitigung aus Wasserstoffperoxydlösungen 125.

Phosphatanalyse, freie Acidität des Superphosphats 72.

Phosphatgehalt, verfügbarer, direkte Bestimmung in Düngemitteln 73.

Phosphor, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 431. — Bestimmung in Rohphosphor und in Phosphor enthaltendem Schlamm 58; maßanalytische Schnellbestimmung in Holzkohle 59; Schnellbestimmung, in Bronzen 59; in Eisenerzen 59; in unlöslichen Erzrückständen 59; in Gußeisen 51; in Stahl 439. — Fehler bei der gravimetrischen Bestimmung in Eisenhüttenprodukten 440.

Phosphorsäure, Bestimmung, der Temperaturabhängigkeit der Wurzelaufnehmbarkeit 150; durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat 241.

Photographie, Messung photographischer Schwärzungen 375.

Phthalsäure, Nachweis in Lacken 360.

p_H-Wert, Bestimmung im Silofutter 139, 142.

Pigmente, spektrophotometrische Bestimmung der Deckfähigkeit 375.

Pikrinsäure, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Benzophenon mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 387.

Polarographie, Arbeitstechnik 31. — (J. Heyrovský) 110 [L].

Polybromide, Bestimmung 454.

Polymorphe Substanzen, mikroskopische Untersuchung 361.

Portlandzement, Schnellanalyse zur Bestimmung von Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Schwefeltrioxyd 314.

Präparate, weingeisthaltige, Nachweis von Methyl- und Isopropylalkohol 307.

Preßkuchen, refraktometrische Bestimmung des Ölgehaltes 65.

Proponal, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Sandoptal mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 386.

Proteolytische Kraft, Bestimmung von Malz 134.

Puffersalze, Analyse von Mischungen mit starken und schwachen Säuren 316.

Pyramidon, Gehaltsbestimmung in Gemischen mit Antipyrin mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 387.

Pyridin, Bestimmung, in seinen Verbindungen mit Metallsalzen 453; in Gegenwart von Pyridinhomologen 453.

Pyrophosphorsäure, Bestimmung mittels der colorimetrischen p_H-Titration 60.

Quabain, Farbreaktion zur Unterscheidung von Digitoxin, Strophantin K und deutschem Digitalin 378.

Quarzite, eisenhaltige, Anreicherung von Eisen 436.

Quellstärke, Bestimmung der Wasseraufnahme 132.

Raps, Bestimmung des Wassergehaltes 144.

Rapssamen (semen rapae), refraktometrische Fettbestimmung 64.

Reaktionen. Empfindlichkeit der Reaktion $Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4^{\prime\prime}$ 92. — Einfache bestätigende Reaktionen, Erfassungsgrenze 124.

Refraktometrie, Anwendung, in der organischen Analyse 361; zur Bestimmung des Molekulargewichtes 361.
Regulator, automatischer, für konstantes Ausfließen schwacher Gasströme 227.
Reinigungsapparat für Laboratoriumsgeräte 136.
Reisstärke, Bestimmung in Tafelsenf 135.
Remissionskurven, Erzielung objektiver Ergebnisse 376.
Rivanollactat, volumetrische Schätzung 381.
Rohfaser, Bestimmung 137.
Rohphosphor, Analyse 58.
Rohprotein, Bestimmung des Gesamtstickstoffs 142.
Rotenon, Bestimmung in der Derriswurzel 462.

Saatgutprüfung, Verwendung von Selen 464.
Saccharose, Unterscheidung von Glucose, Lactose, Mannit und Maltose 442.
Sachverständiger, Pflichtenkreis (Verband selbständiger öffentlicher Chemiker) 138 [L].
Säuren, Analyse von Mischungen aus starken und schwachen sowie Puffer- und Neutralsalzen 316. — Flüchtige, Bestimmung 360.
Säure- und Basenäquivalent, Bestimmung in Düngemitteln 74.
Salicylsäure, colorimetrische Bestimmung 359, 360.
Salicylsäureester, Identifizierung und bromometrische Bestimmung 312.
Salpetersäure, rasche Bestimmung neben Schwefelsäure mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse 283.
Salzsäure, gleichzeitige Bestimmung neben Eisen^{III}-chlorid in Ätzlösungen 48.
Samen, Schnellbestimmung von Öl 65. — Von Kulturpflanzen, Bestimmung der Keimfähigkeit 464.
Sand, Trennung von Fraktionen durch Absieben 315.
Sandoptal, Gehaltsermittlung in Gemischen mit Proponal mittels Mikrorefraktionsbestimmung 385, 386.
Saponin, Nachweis mittels der Blutgelatinemethode 76.
Sauberkeit, Beurteilung von Milch 63.
Sauerstoff, Bestimmung in Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren 233. — Aktiver, Bestimmung in Manganoxyd 57. — Gesamtsauerstoff, Bestimmung im Stahl nach der Wasserstoff-Reduktionsmethode 233.
Schlacke, Bestimmung, wichtiger Komponenten 437; von Eisen 49; von metallischem Eisen 49.
Schlackeneinschlüsse, Bestimmung in Silicium- und Chromstählen 231.
Schlamm, Phosphor enthaltender, Analyse 58.
Schwefel, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 431. — Bestimmung in Eisen und Stahl 238. — Apparat zur Bestimmung in Gußeisen und Stahl 239. — Waschen und Isolieren des Bariumsulfatniederschlags bei der mikrogravimetrischen Bestimmung 61.
Schwefelammoniumgruppe, qualitative Analyse 1.
Schwefelsäure, Bestimmung, als Bariumsulfat 85; neben Essigsäure 352; rasche neben Salpetersäure mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse 283.
Schwefeltrioxyd, Schnellbestimmung im Portlandzement 314.
Schwefelverbindungen, organische, Mikroanalyse mit Wasserstoffperoxyd 451.
Schweißechtheit, Prüfung von Färbungen 317, 318.
Schweres Wasser, Bestimmung in kleinen Wassermengen 126.
Schwermetalle, Bestimmung geringer Mengen in Wässern 66.
Secale cornutum siehe unter Mutterkorn.
Sedimentograph, Apparat zur Untersuchung von Mehlen 70.
Seewasser, Einfluß von Strontium auf die Calciumbestimmung 67.
Selen, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429. — Verwendung in der Saatgutprüfung 464.
Semen arachidis, refraktometrische Fettbestimmung 64.
Semen cacao, refraktometrische Fettbestimmung 64.
Semen palmae, refraktometrische Fettbestimmung 64.
Semen rapae, refraktometrische Fettbestimmung 64.

Senf, Bestimmung, der ätherischen Öle 135; der Reisstärke 135.
Silberchlorid, Untersuchung über Wertung und Ausführung gravimetrischer Verfahren 391.
Silberreduktor, Anwendung zur Bestimmung von Uran und Kupfer 120, 121.
Silicium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung, in Gußeisen und Stahl 235; gleichzeitige neben Chrom in Ferrochrom 228; in Ferrowolfram 439; titrimetrische in Ferromangan, Gußeisen und Stahl 236; Schnellbestimmung, in Gußeisen 51; in Eisen und Stahl 438; colorimetrische Schnellbestimmung in Spezialstählen 235; gravimetrische Schnellbestimmung in Stählen 235; photometrische Schnellbestimmung in Stählen 435.
Siliciumdioxyd, elektrolytische Bestimmung von Einschlüssen in Stahl 236.
Siliciumstähle, Bestimmung von Schlackeneinschlüssen 231.
Silofutter, Untersuchung 139. — Einfluß der Kohlensäure und Milchsäure auf die Bestimmung der Gesamtessig- und -buttersäure 143.
Sondergußeisen, Bestimmung von Chrom und Aluminium 51.
Spektralanalyse, Anwendung des Eisenlichtbogens als Normalquelle 114. — Quantitative Analyse durch Messen der relativen Intensitäten 117. — Analyse verdünnter Lösungen 118. — Lösungsmethode 119.
Spezialstähle, colorimetrische Schnellbestimmung von Silicium 235.
Spezifisches Gewicht, Umrechnung auf Dichte bei Temperaturen zwischen 0^0 und 40^0 C 123.
Spurenelemente, Nachweis in Boden und Pflanzengewebe 160. — Bestimmung in Düngesalzen 71.
Stärke, Elektrodialysierapparat 443.
Stärkegehalt, Bestimmung von Kartoffeln 132.
Stahl, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit von Legierungsbestandteilen 429. — Bestimmung, des Aluminiums als Oxyd und Oxychinolinverbindung 54; von Aluminium und Aluminiumoxyd 55; von Kupfer und Nickel 56; des Kupfergehaltes mit Chinaldinsäure 57; von Stickstoff mit Hilfe der Neßler-Reaktion 216; von Wasserstoff 232; von Wasserstoff nach dem Vakuumschmelzverfahren 231; von Sauerstoff nach dem Heißextraktionsverfahren 233; des Gesamtsauerstoffs nach der Wasserstoff-Reduktionsmethode 233; von Silicium 235; von Stickstoff 238; von Schwefel 238; elektrolytische Bestimmung, von Nickel 65; von Siliciumdioxyd 236; oxydimetrische und colorimetrische Bestimmung von Kobalt 56; photometrische Bestimmung, kleiner Mengen Kupfer von weniger als 0,3% 432; von Kobalt 435; titrimetrische Bestimmung von Silicium 236; Schnellbestimmung, von Kobalt 434; von Silicium 438; von Phosphor 439; von Zinn 440; von Molybdän 230; gravimetrische Schnellbestimmung von Silicium 235; photometrische Schnellbestimmung, von Kobalt 434; von Silicium 435. — Abtrennung von Chrom 228. — Feststellung des Gehaltes an Titandioxyd 236. — Apparat zur Bestimmung von Schwefel 239. — Legierter, Bestimmung von Aluminium 52; Schnellbestimmung von Chrom 228. — Molybdänhaltiger, Lösen zwecks Bestimmung oder Gewinnung des Molybdäns 229. — Nicht rostender, Bestimmung, von Stickstoff 237; der Korrosionsbeständigkeit 316. — Spezialstähle, colorimetrische Schnellbestimmung von Silicium 235.
Stahl- und Eisenindustrie, Untersuchungsmethoden (O. Niezoldi) 126 [L].
Stallmist, Bestimmung der humifizierten Substanz 75.
Stickstoff, Bestimmung, in technischen Eisenlegierungen mit Hilfe der Neßler-Reaktion 216; in nichtrostenden Stählen 237; in Stahl 238.
Stöchiometrie (W. Bahrdt) 113 [L].
Stramonium, schnelles colorimetrisches Prüfverfahren 379.
Streptokokkenmastitis, Erkennung in Milch 63.
Strontium, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429.
Strophantin K, Farbreaktion zur Unterscheidung von Digitoxin,

Quabain und deutschem Digitalin 378.
Strychnin, mikrochemische Differentialreaktion 379. — Bestimmung in Tinctura Strychni 379.
Stuckgips, Untersuchung 321.
Sublimation, Apparat für beschleunigte 304.
Sulfatgehalt, Bestimmung in Tauhonig 69; Schnellbestimmung in Brunnen- und Grundwasser 66.
Sulfhydrylverbindungen, colorimetrische Bestimmung 449.
Superphosphate, direkte Bestimmung des verfügbaren Phosphatgehaltes 73, 74; indirekte volumetrische Bestimmung der Gesamtphosphorsäure 75. — Freie Acidität 72.

Tafelsenf, Bestimmung der Reisstärke 135.
Tantal, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432.
Tauhonig, Sulfatgehalt 69.
Teeaufgüsse, Nachweis von Coffein 135.
Tellur, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429.
Tetracor, Wertbestimmung 381.
Thebain, spektroskopischer Nachweis 344. — Capillaranalyse 35, 39.
Thermometer für tiefe Temperaturen 301.
Thioflavin S, Anwendung als Luminescenzindikator 274.
Tierkörper, indirekte Bestimmung des Fett-Kohlenhydrat-Umsatzes 260.
Tinctura Chinae, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 155, 380.
Tinctura Strychni, Bestimmung von Strychnin 379.
Tinkturen, Bestimmung von Alkaloiden nach dem DAB VI 155.
Titan, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432.
Titandioxyd, Bestimmung in Stählen 236.
Ton, physikochemische Bestimmung der Eigenschaften 365.
Trinkwasser, Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs 67.
Trockeneis, Verwendung als Vorbeugungsmittel gegen atmosphärische Oxydation 125.
Trockensubstanz, Schnellbestimmung in Milch und Milchprodukten 62.
Trübungsgrad, Bestimmung von Honig 70.

Uran, Bestimmung mit dem Silberreduktor 120.

Vakuumdestillation, Druckregulator 227.
Vanadin, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432. — Bestimmung in Ferrochrom 229. — Verhalten in der Glasschmelze 366.
Veratrol, spektroskopischer Nachweis 344.
Vitamin A, Bestimmung in Milch 68.
Vitamin B_1, Bestimmung 68.
Vitamin C, colorimetrische Bestimmung 69.
Volumetrische Lösungen, 10 *l*-Meßflasche 300.

Wärmeleitfähigkeit, Messung in der Gasanalyse 376.
Wärmetönung, Messung in Meßkammern 377.
Waschechtheit, Prüfung von Färbungen 317.
Wasser, Bestimmung, des D_2O-Gehaltes in kleinen Mengen 126; geringer Mengen von Schwermetallen 66; in Cheddarkäse 63; in absolutem Alkohol 307; in Gemischen von Äthylalkohol, Äthyläther und Wasser 308; in Butylalkohol 308. — Brunnen- und Grundwasser, Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes 66. — Chlorid- und kieselsäurereiches, colorimetrische Bestimmung geringster Mengen Mangan 66. — Seewasser, Einfluß von Strontium auf die Calciumbestimmung 67. — Trink- und Gebrauchswasser, Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs 67. — Wasser in Industrie und Haushalt (J. Leick) 138 [L].
Wasseraufnahme, Bestimmung von Quellstärke 132.
Wasserbehälter, elektrometrische Bestimmung des Oxydations-Reduktionspotentials 67.
Wasserdurchlässigkeit, Prüfung von Geweben 320.
Wasserechtheit, Prüfung von Färbungen 317, 318.
Wassergehalt, Bestimmung im Raps 144.

Wasserstoff, Bestimmung in Stählen 232; nach dem Vakuumschmelzverfahren 231.

Wasserstoffperoxydlösungen, Beseitigung der Phosphate 125.

Weingeisthaltige Präparate, Nachweis von Methyl- und Isopropylalkohol 307.

Weinsäure, Bestimmung neben Citronensäure und Weinstein in Gegenwart von Zucker 351. — Unterscheidung von Citronensäure 351.

Weinstein, Bestimmung neben Weinsäure und Citronensäure in Gegenwart von Zucker 351.

Welkpunkt, Schnellbestimmung 159. — Freilandbestimmung des Zusammenhanges zwischen Bodenfeuchtigkeit und Welkpunkt 159.

Wolfram, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit in Stahl und Eisen 429, 430, 431, 432.

Wolle, mikroskopische Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften 319.

m-Xylenol, mikroskopische Untersuchung 363.

Yperit, Reaktion 457.

Zink, Nachweis von Spuren im Boden und Pflanzengewebe 160. — Bestimmung größerer Mengen in gewerblichen Abwässern 67.

Zinn, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429. — Jodometrische Bestimmung in Zinnlegierungen 277; Schnellbestimmung in Stahl und Gußeisen 440.

Zinnlegierungen, Aufschluß mit Salzsäure und jodometrische Bestimmung des Zinns 277.

Zirkon, spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit 429.